SÉRIE A, N° 3837
N° D'ORDRE
4688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

Claude GOUX

1re THÈSE. — Etude de la structure et des propriétés des joints de grains à l'aide de bicristaux orientés en aluminium pur. Mise en évidence du comportement particulier de l'aluminium de zone fondue.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président*

J. BÉNARD, J. WYART } *Examinateurs*

SÉRIE A, N° 3837
N° D'ORDRE
4688

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE **DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES**

PAR

Claude GOUX

1re THÈSE. — Etude de la structure et des propriétés des joints de grains à l'aide de bicristaux orientés en aluminium pur. Mise en évidence du comportement particulier de l'aluminium de zone fondue.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 6 avril 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. CHAUDRON, *Président*

J. BÉNARD, J. WYART } *Examinateurs*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. Julia	T	Analyse supérieure et algèbre supér.
De Broglie	T	Théories physiques
Prenant	T	Anatomie et histol. comparées
Pérès	T	Mécanique des fluides et applications
Grassé	T	Evolution des êtres organisés
Prévost	T	Chimie organique
Chaudron	T	Chimie appliquée
Wyart	T	Minéralogie et cristallographie
Teissier	T	Zoologie
Mangenot	T	Biologie végétale (Orsay)
Auger	T	Physique quantique et relativité
Monnier	T	Physiologie générale
Piveteau	T	Paléontologie
Rocard	T	Physique (E.N.S.)
Cartan	T	Mathématiques (E.N.S.)
Laffitte	T	Chimie générale
Favard	T	Géométrie supérieure
Coulomb	T	Physique du globe
Mlle Cousin	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
Chrétien	T	Chimie minérale
Drach	T	Zoologie
Kastler	T	Physique (E.N.S.)
Ephrussi	T	Génétique
Rivière	T	Géologie S.P.C.N. et sédim.
Gautheret	T	Biologie végétale (P.C.B.)
R. Lucas	T	Recherches physiques
A. Thomas	T	Biologie cellulaire
Arnulf	T	Optique appliquée
Morand	T	Physique enseignement
Soleillet	T	Physique (P.C.B.)
Fortier	T	Mécanique expérimentale des fluides
Danjon	T	Astronomie
Petit	T	Biologie maritime
Queney	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
Gallien	T	Embryologie
Eichhorn	T	Botanique
De Cugnac	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle Cauchois	T	Chimie physique
Thellier	T	Physique du globe
L'Héritier	T	Biologie générale (Orsay)
Grivet	T	Radioélectricité (Orsay)
Poncin	T	Mécanique générale
Dubreil	T	Arithmétique et théorie des nombres
Quelet	T	Chimie organique
Cagniard	T	Géophysique appliquée
Champetier	T	Chimie macromoléculaire
Cuvillier	T	Micropaléontologie
Jung	T	Pétrographie
Trillat	T	Microscopie et diffraction électronique
Wiemann	T	Chimie organique et structurale
Jacquinot	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
Vassy	T	Physique de l'atmosphère
Destouches	T	Théories physiques
Amiel	T	Chimie générale
Hocart	T	Minéralogie et cristallographie
J.-P. Mathieu	T	Physique (optique)
Couteaux	T	Biologie animale (P.C.B.)
May	T	Zoologie (Orsay)
Choquet	T	Théorie des fonctions et topologie
Feldmann	T	Biologie végétale marine
Guinier	T	Physique des solides
Jost	T	Physiologie comparée
Fortet	T	Calcul de probabilités et physique mathém.
Schwartz	T	Calcul différentiel et integral
Chouard	T	Physiologie végétale
Malavard	T	Aviation (Technique aéronautique)
Brelot	T	Calcul différentiel et intégral
Normant	T	Synthèse organique générale
Bénard	T	Chimie minérale
Buvat	T	Botanique (E.N.S.)
Dugué	T	Statistiques mathématiques
Soulairac	T	Psychophysiologie
Ulrich	T	Physiologie végétale
Maréchal	T	Optique théorique et appliquée
Kirrmann	T	Théories chimiques
Chadefaud	T	Botanique
Mlle Le Breton	T	Physiologie de la nutrition
Salem	T	Mathématiques générales
Lelong	T	Applications de l'analyse à la géométrie
Devillers	T	Anatomie et histologie comparées
Ehresmann	T	Topologie algébrique
Françon	T	Physique (S.P.C.N.)
Glangeaud	T	Géographie physique et géologie dynam.
Godement	T	Mathématiques (M.P.C.)
Pisot	T	Tech. mathém. de la physique
Roch	T	Géologie
Schatzman	T	Astrophysique
Termier	T	Paléontologie stratigraphique
Zamansky	T	Mathématiques générales
Lennuier	T	Physique (M.G.P.)
Rizet	T	Génétique
Routhier	T	Géologie appliquée
Mme Tonnelat	T	Physique théorique
Dixmier	T	Mathématiques (M.P.C.)
Souchay	T	Chimie générale
Aigrain	T	Electrotechnique générale
Brusset	T	Chimie systématique
M. Lévy	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme Chaix	T	Chimie biologique
Mme Hurel-Py		Biologie végétale (P.C.B.)
Piaux	T	Chimie (M.P.C.)
Brun	T	Mécanique théorique des fluides
Lederer	T	Chimie biologique
Mme Dubreil	T	Mathématiques (Agrég.)
Mme Lelong	T	Mathématiques (E.N.S.)
Bellair	T	Géologie (S.P.C.N.)
Cotte	T	Physique électricité (Orsay)
J.-E. Dubois	T	Chimie organique
Lamotte	T	Zoologie (E.N.S.)
André Michel	T	Chimie minérale (Orsay)
Olmer	T	Energétique générale
Rouault	T	Electricité (Orsay)
Gauthier	T	Mécanique appliquée
Barchewitz	T	Chimie physique
Brossel	T	Physique atomique
Buser		Biologie comparée
Camus		Biologie végétale (B.M.P.V.)
Castaing	T	Physique (Orsay)
Curien	T	Minéralogie et cristallographie
Moyse	T	Physiologie végétale (Orsay)
Noirot		Evolution des êtres org.
Pannetier	T	Chimie générale (Orsay)
Possompes	T	Zoologie

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Pullmann	T	Chimie théorique
Teillac	T	Physique nucléaire et radioactivité
Tonnelat	T	Biologie physico-chimique
Ville	T	Econométrie
Willemart		Chimie (P.C.B.)
Dodé	T	Chimie (Orsay)
Freymann	T	Recherches physiques
Guinochet	T	Biologie végétale (S.P.C.N.) (Orsay)
Rollet	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle Josien	T	Chimie (S.P.C.N.)
Chevalley	T	Géométrie algébr. et théorie des groupes
Arnoult	T	Electronique (Orsay)
Chapelle	T	Physique (Orsay)
Delange	T	Mathématiques (Orsay)
Deny	T	Mathématiques générales (Orsay)
Germain	T	Mécanique théorique des fluides
G. Lucas	T	Géologie
Allard	T	Chimie physique
Berthelot	T	Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)
Bricard	T	Météorologie et physique de l'atmosphère
Mme Albe-Fessard		Psychophysiologie
Friedel		Physique des solides (Orsay)
M. Julia		Etudes des moléculaires naturelles complexes
Lender	T	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay)
Magat		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle Quintin	T	Electrochimie
Monod	T	Chimie du métabolisme
Benoit	T	Physiologie animale (Orsay)
de Possel	T	Analyse numérique
Charlot	T	Chimie analytique
Haissinsky	T	Radiochimie
Lemée	T	Physiologie végétale (B.M.P.V.) (Orsay)
Guérin	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay)
M. Chatelet		Chimie (P.C.B.)
Jean	T	Physique nucléaire (Orsay)
Mattler	T	Physique (S.P.C.N.) (Orsay)
Louis Michel		Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Bergerard		Zoologie (Orsay)
Bertein		Electronique (Orsay)
Bouissières		Chimie des radioéléments (Orsay)
Mme Couture		Thermodynamique et mécan. physique
Ellenberger		Géologie appliquée s/ le terr.
Franc		Biologie animale (P.C.B.)
Schnell		Botanique tropicale (Orsay)
Stolkowski		Physiologie générale
Acher		Chimie biologique (Orsay)
Baudoin		Biologie animale (P.C.B.)
Beaumont		Biologie animale (S.P.C.N.)
Blamont		Géophysique ionosphère
Bourreau		Botanique
D. Curie		Physique (M.G.P.)
Durand-Delga		Géologie
Fréon	T	Chimie organique (Orsay)
Heller		Physiologie végétale
Tortrat		Calcul des probabilités
Cailleux		Géologie (S.P.C.N.)
Magnan	T	Physique (S.P.C.N.)
Daudel	T	Mecanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire
Mlle Fourcroy		Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mme Choquet-Bruhat	T	Mécanique analytique et mécanique céleste
Mlle Veil		Physiologie générale
Lwoff	T	Microbiologie
Siestrunck	T	Mécanique physique et expérimentale
Lacombe	T	Métallurgie des métaux nucléaires
Brochard	T	Physique P.C.B. (Orsay)
Cabannès	T	Mécanique générale
Lesieur	T	Mathématiques (M.P.C.) (Orsay)
Mazet	T	Mécanique générale (Orsay)
Caire		Géographie phys. et Géol. dynamique
Comolet		Mécanique des fluides
Corabœuf		Physiologie animale
Delloue		Physique de l'exosphère
Gorenflot		Botanique II (Orsay)
Houillon		Biologie animale P.C.B.
J. Jullien		Chimie P.C.B.
Malgrange		Tech. math. de la phys.
Olivier		Anfropologie
Nozeran	T	Botanique II (Orsay)
Blanc-Lapierre		Physique E.N.S. (Orsay)

Secrétaire général.. ... R. POULLAIN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0037

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON

Membre de l'Institut

Hommage de profonde gratitude

A MA MÈRE

A MA FEMME

Témoignage d'affection et de reconnaissance

Remerciements

Nous prions M. Georges Chaudron, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences de Paris, directeur du Laboratoire de Vitry du Centre National de la Recherche Scientifique, qui nous a accordé le privilège de travailler sous sa direction, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions M. Léon Moreau, directeur adjoint du Laboratoire de Vitry, qui nous a fait bénéficier en mainte circonstance de sa longue expérience.

Nous remercions M. Jean Montuelle, maître de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour l'incomparable dévouement avec lequel il nous a initié aux techniques et aux méthodes de travail en honneur à Vitry.

Il nous est particulièrement agréable de remercier les Chefs de Service et les Chercheurs du Laboratoire et plus spécialement M. Jean Talbot, chef de Service au Laboratoire. Il nous a été donné d'apprécier la remarquable cohésion qui s'est créée à Vitry par l'amicale collaboration de tous. Nous exprimons également notre vive reconnaissance à Mlle Terrasson qui nous a fourni une aide considérable et très efficace.

Nous sommes heureux de remercier M. Louis Nelmer, directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pour les facilités qu'il nous a faites dans nos activités stéphanoises et pour ses précieux conseils dans le domaine de la Cristallographie.

Nous remercions M. Jean Sarron, chef de Travaux à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, dont la compétence et le dévouement nous ont été si précieux.

Nous exprimons notre plus vive gratitude à la direction de l'IRSID pour l'aide matérielle dont nous lui sommes redevables et sans laquelle il ne nous aurait pas été possible de mener à bien ce travail.

Étude de la structure et des propriétés des joints de grains à l'aide de bicristaux orientés en aluminium pur

Mise en évidence du comportement particulier de l'aluminium de zone fondue

par Claude GOUX

INTRODUCTION

Pour étudier les mécanismes fondamentaux des phénomènes métallurgiques, l'utilisation des matériaux courants, métaux techniquement purs ou alliages, implique l'intervention de paramètres mal définis dont il est souvent malaisé de préciser le rôle : pureté, grosseur de grains, texture, etc. C'est pour cette raison que de nombreuses recherches effectuées au Laboratoire de Vitry ont été caractérisées par le souci de définir avec soin le matériau de départ au triple point de vue de la pureté, des orientations cristallographiques et des états de surface.

En ce qui concerne la pureté, le récent colloque du Centre National de la Recherche Scientifique, consacré aux métaux de très haute pureté, qui a eu lieu en octobre 1959, a mis en évidence l'intérêt exceptionnel des métaux purifiés par la méthode de la zone fondue. L'influence surprenante de certaines impuretés à l'état de traces fait peser sur les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de métaux insuffisamment purifiés une lourde hypothèque et désigne les métaux dits « de zone fondue » comme matériaux de référence indispensables.

D'autre part, les problèmes d'ordre cristallographique ont suscité la préparation de gros cristaux métalliques, particulièrement utiles dans un grand nombre de recherches. Dans certains cas, il est avantageux d'orienter les axes cristallographiques d'une manière déterminée par rapport à l'éprouvette.

Enfin, le rôle des états de surface a été mis en évidence à mainte reprise; grâce aux techniques de polissage électrolytique il est possible en particulier d'obtenir des surfaces vierges de tout écrouissage et de toute souillure, représentant également, à ce point de vue, un état de référence.

Nous avons mis à profit ces principes dans notre étude des joints de grains. Nous abordions un problème qui, au Laboratoire de Vitry, n'était pas nouveau, ainsi qu'en témoignent de nombreuses publications (18, 23, 24, 31). Mais il y avait place pour une étude systématique effectuée à l'aide d'échantillons bicristallins dans lesquels les deux cristaux auraient l'un par rapport à l'autre des orientations imposées. En premier lieu, nous avons donc mis au point une technique de préparation de bicristaux orientés en aluminium pur. De plus, l'emploi de matériaux bien définis et en particulier d'aluminium de zone fondue, l'utilisation du polissage électrolytique et d'une technique particulière de découpage électrolytique mise au point au Laboratoire nous ont permis d'examiner le problème avec de solides garanties. Les résultats obtenus aussi bien dans le domaine des ségrégations intergranulaires que dans celui de la structure du joint ont été entièrement liés, en définitive, à l'application de ces principes et de ces techniques.

Notre étude comprend les quatre parties suivantes :

Chapitre I : Relations d'orientation définissant géométriquement un joint de grains.

Chapitre II : Préparation des bicristaux orientés.

Chapitre III : Ségrégation intergranulaire des impuretés.

Chapitre IV : Structure des joints de grains.

CHAPITRE I

RELATIONS D'ORIENTATION DÉFINISSANT GÉOMÉTRIQUEMENT UN JOINT DE GRAINS

L'étude des joints de grains à l'aide de bicristaux orientés ne peut être fructueuse que si l'on a su prévoir les orientations donnant les propriétés les plus caractéristiques. Nous avons donc été conduits dès l'abord à préciser les relations d'orientation définissant géométriquement un joint de grains. Parmi les résultats obtenus de la sorte, certains sont probablement originaux; par contre, nous avons également retrouvé des lois connues depuis longtemps des cristallographes (1), mais peu divulguées et présentées sous une forme difficilement utilisable pour les métallurgistes; elles visent en effet le cas des cristaux idiomorphes ayant des formes extérieures caractéristiques, généralement absentes dans les métaux. Nous rappellerons donc succinctement l'ensemble des règles les plus utiles et qui nous ont constamment guidé dans la réalisation de nos expériences.

DÉFINITION GÉOMÉTRIQUE D'UN JOINT DE GRAINS

Un bicristal est composé de deux individus cristallins C_1 et C_2 de même nature, accolés suivant une surface que nous supposerons toujours plane. Le plan de séparation, auquel on peut associer les régions immédiatement voisines, constitue le joint de grains. Les propriétés du joint dépendent des orientations relatives des cristaux et de leur plan de séparation. Les relations que nous avons en vue se préoccupent exclusivement de ces orientations; elles ne font pas intervenir la surface extérieure des échantillons.

Les orientations des cristaux C_1 et C_2 peuvent être repérées grâce à deux trièdres de référence T_1 $(Ox_1y_1z_1)$ et T_2 $(Ox_2y_2z_2)$ égaux et de même origine O, attachés respectivement à chacun des réseaux cristallins par rapport auxquels ils ont orientés de façon identique (fig. 1). Pour définir complètement le joint, il faudra fixer, par exemple par rapport au trièdre T_1 :

1) d'une part, la position du trièdre T_2 grâce à 3 paramètres convenables;

2) d'autre part, l'orientation du plan de joint P grâce à 2 nouveaux paramètres.

Au total, 5 paramètres sont nécessaires pour définir les positions relatives des réseaux dans un bicristal. On conçoit ainsi les difficultés que présentent les études statistiques effectuées sur des échantillons quelconques et l'avantage considérable des bicristaux orientés. Dans ce dernier cas, il est aisé de préparer par exemple une série d'échantillons dans laquelle on aura fait varier un seul paramètre.

AXE ET ANGLE DE DÉSORIENTATION

La méthode précédente permet toujours de définir un joint de grains sans ambiguité. Elle présente cependant l'inconvénient de masquer des relations géométriques très utiles et d'ailleurs souvent méconnues.

En effet, les deux trièdres T_1 et T_2 se correspondent par rotation (fig. 1). L'axe Or de cette rotation a donc par rapport à chacun des réseaux la même position et ses indices sont les mêmes dans les deux systèmes d'axes $Ox_1y_1z_1$ et $Ox_2y_2z_2$: nous dirons que Or est un « axe géométrique commun aux réseaux ». Dans le cas général,

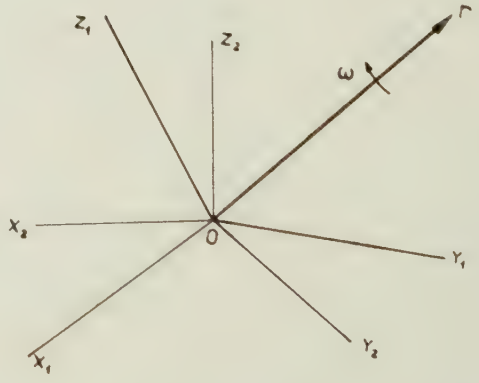


Fig. 1. — *Trièdres* T_1 *et* T_2 *avec l'axe de rotation* O_r.

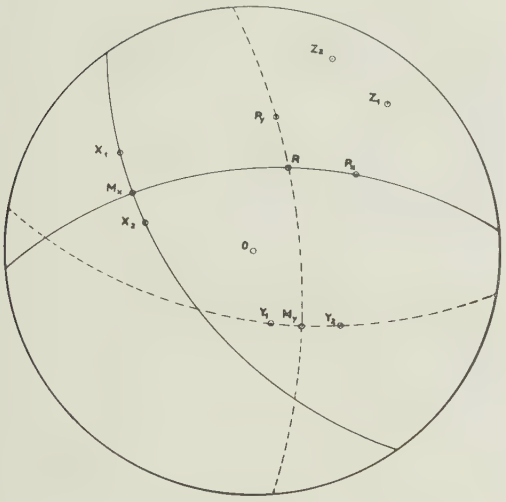


Fig. 2. — *Détermination graphique des éléments de la rotation* (O_r, ω).

les indices de cet axe sont des nombres quelconques, rationnels ou non : si ces nombres sont rationnels, Or est une rangée commune ou encore un axe cristallographique commun aux deux réseaux. La différence de position entre T_1 et T_2, habituellement nommée « désorientation », peut donc être caractérisée par la rotation d'angle ω, autour de Or, qui permet d'amener par exemple T_1 en coïncidence avec T_2 (la valeur de ω sera déterminée sans ambiguïté si on la choisit dans un intervalle de 360 °, par exemple entre $-180°$ et $+180°$).

Posséder un axe géométrique commun aux deux réseaux des cristaux constituants n'est donc pas une particularité pour un bicristal.

Au contraire, il sera généralement très commode de définir le bicristal le plus général en indiquant :

1. L'axe géométrique commun Or;

2. La valeur ω de l'angle de désorientation (au plus égale à 180°, en valeur absolue) ;

3. La position du plan de joint par rapport à l'axe Or et aux réseaux C_1 et C_2. Les études portant sur les joints de grains font très souvent intervenir deux cas particuliers très importants : dans les « joints de flexion » (twin boundary), le plan de joint contient l'axe Or; il lui est perpendiculaire dans les joints « de torsion » (twist boundary).

DÉTERMINATION DES ÉLÉMENTS DE LA DÉSORIENTATION

Deux cristaux C_1 et C_2 étant donnés, les éléments de la désorientation peuvent être déterminés graphiquement ou par le calcul. La méthode graphique, particulièrement simple, est classique. Nous la rappellerons très brièvement.

Supposons par exemple que les positions relatives de C_1 et C_2 soient connues grâce aux projections stéréographiques des réseaux sur un même plan (fig. 2). Les trièdres T_1 et T_2 sont représentés par les pôles X_1, Y_1, Z_1, et X_2, Y_2, Z_2 des plans respectivement perpendiculaires aux axes Ox_1, Oy_1, Oz_1 d'une part et Oz_2, Oy_2, Oz_2 d'autre part. Or, l'axe Or est à égale distance angulaire des axes Ox_1 et Ox_2 par exemple; sur la projection stéréographique, le pôle R du plan perpendiculaire à Or est à égale distance angulaire de X_1 et X_2. Le point R se trouve donc sur l'arc de cercle méridien, lieu des points d'égale distance angulaire à X_1 et X_2; cet arc de cercle peut être déterminé grâce à deux points :

1. Le pôle du méridien passant par X_1 et X_2;

2. Le point situé à égale distance angulaire de X_1 et X_2 sur le méridien passant par ces points.

La même construction effectuée par rapport à Y_1 et Y_2 (ou par rapport à Z_1 et Z_2) permet de déterminer R à l'intersection des deux méridiens relatifs aux couples X_1, X_2 et Y_1, Y_2 (ou Z_1, Z_2).

L'angle de désorientation est l'angle que font entre eux les cercles méridiens passant par R et par X_1 et X_2 respectivement (ou Y_1 et Y_2 ou encore Z_1 et Z_2). Sa détermination est immédiate.

Le procédé graphique est très commode si l'on a repéré, comme nous l'avons toujours fait, les orientations des cristaux à l'aide de la méthode de Laue en retour. Cependant, la précision reste médiocre, les erreurs affectant les résultats pouvant difficilement être abaissées au-dessous de $\pm 2°$ environ. Par le calcul, il est en principe possible d'améliorer la précision en utilisant directement les données numériques relevées sur les diagrammes de Laue en retour, c'est-à-dire en éliminant toutes les incertitudes résultant des opérations graphiques. Par contre, les calculs semblent devoir être fort longs. En fait, il ne nous a pas été nécessaire de recourir à cette méthode.

EXAMEN DES DIVERS SYSTÈMES CRISTALLINS

Lorsque les cristaux C_1 et C_2 appartiennent au système triclinique, la rotation d'axe Or et d'angle ω est unique. $(-180° < \omega \leqslant +180°)$.

Il n'en est plus de même dans les autres systèmes cristallins. En effet, tout trièdre T'_1 déduit de T_1 par une opération de symétrie autour d'un axe O_i équivaut à T_1 et permet de définir une rotation (Or', ω') qui fait correspondre T'_1 et T_2. En considérant cette nouvelle rotation comme le produit des rotations d'axes Or et O_i, il est facile d'établir une relation simple liant les positions de Or, O_i et $O'r$ (fig. 3). Si l'on appelle d'une part ω et α les angles (compris entre $-180°$ et $+180°$) dont il faut faire tourner T_1 pour l'amener en coïncidence avec les trièdres T_2 et T'_1 respectivement et d'autre part ω' l'angle (compris entre $-180°$ et $+180°$) dont il faut faire tourner T'_1 pour l'amener sur T_2, l'axe Or' se trouve à l'intersection :

1. Du plan P_1 obtenue en faisant tourner le plan Or_1 de l'angle $\frac{\omega}{2}$ autour de Or;

2. Du plan P_2 obtenu en faisant tourner le plan Or_1 de l'angle $\frac{\alpha}{2}$ autour de O_1.

De plus, θ étant l'angle de Or avec O_1, on a :

$$\cos\frac{\omega'}{2} = \cos\frac{\alpha}{2}\cos\frac{\omega}{2} + \sin\frac{\alpha}{2}\sin\frac{\omega}{2}\cos\theta \qquad [1]$$

On remarquera que, par suite de la définition des angles ω, ω' et α, la rotation qui permet d'amener T_2 sur T'_1 est la rotation $(Or'_1 \, — \, \omega')$; elle résulte du produit des deux rotations $(Or, — \omega)$ et (O_1, α) effectuées successivement dans cet ordre.

D'une façon générale, tout axe de symétrie d'ordre p permet de définir $(p — 1)$ trièdres différents équivalents à T_1 donc $(p — 1)$ rotations nouvelles. Il en résulte que

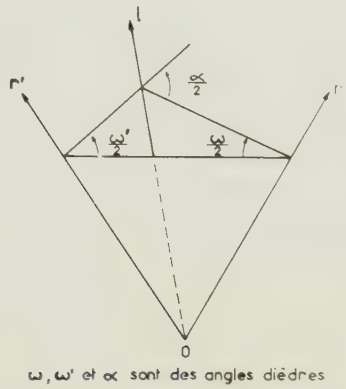


Fig. 3. — *Relation entre les rotations* (O_r, ω), $(O_{r'}, \omega')$ *et* (O_1, α).

si l'on désigne par N_p le nombre d'axes d'ordre p du système cristallin auquel appartiennent les cristaux C_1 et C_2, le nombre total N de rotations qui font correspondre C_1 et C_2 sera :

$$N = 1 + N_2 + 2\,N_3 + 3\,N_4 + 5\,N_6$$

(si un axe de rotation coïncide avec un axe de symétrie d'ordre p, il compte pour p axes différents).

Dans le système cubique, par exemple, on a $N = 24$.

CONSÉQUENCES DE LA MULTIPLICITÉ DES ROTATIONS

La notion de désorientation autour d'un axe géométrique commun aux deux réseaux permet dans tous les cas de définir les positions relatives de deux réseaux et de s'en faire une idée concrète. Elle est donc toujours très utile du point de vue descriptif. Cependant, les métaux ne cristallisent pas dans le système triclinique et cette notion implique de ce fait des ambiguïtés. D'une façon plus précise :

1. La valeur de la désorientation n'est pas, en général, caractéristique d'un bicristal (ou d'un joint intergranulaire) puisqu'il existe autant de valeurs différentes que d'axes géométriques communs;

2. Les notions de joint de flexion ou de torsion sont en général en défaut puisqu'elles font intervenir un axe de rotation particulier, arbitrairement choisi. En particulier deux axes de rotation peuvent être rectangulaires, de sorte qu'un joint de torsion par rapport à l'un d'eux sera de flexion par rapport à l'autre.

Ainsi, pour les métaux, la notion de désorientation apparaît, dans le cas général, comme dénuée de signification physique. Un modèle de structure du joint, par exemple, ne doit *a priori* faire jouer aucun rôle particulier à l'un des axes; de même, une valeur donnée de la désorientation n'a de sens qu'à la condition d'être associée à un axe bien déterminé.

Cependant, les règles précédentes comportent un cas particulier important que nous examinerons d'une manière plus détaillée à propos du système cubique. En effet, lorsque l'une des valeurs de la désorientation est petite, elle joue un rôle privilégié, de sorte que les éléments de la rotation correspondante sont caractéristiques de la configuration du bicristal considéré. C'est ainsi qu'une désorientation de 60° par exemple peut être représentée par des joints intergranulaires dont les propriétés sont très différentes, suivant l'axe de désorientation et suivant la disposition du plan de joint par rapport aux réseaux; par contre, si la désorientation est seulement de 2° par exemple, cette seule valeur suffira pour laisser prévoir l'essentiel des propriétés du joint.

CAS PARTICULIER DU SYSTÈME CUBIQUE

Pour préparer nos bicristaux, nous avons utilisé l'aluminium. Ce métal cristallisant dans le système cubique, nous avons été amenés à faire une étude plus détaillée de ce système et à comparer entre elles les vingt-quatre valeurs de la désorientation.

A cet effet, nous avons défini les positions relatives des trièdres T_1 et T_2 par la rotation d'angle ω_0, autour de l'axe Or dont les paramètres directeurs par rapport au trièdre T_1 sont (u, v, w). Les autres valeurs ω_n de la rotation pourront être obtenues en effectuant le produit de la rotation (Or, ω_0) (ou plus exactement de la rotation $(Or, — \omega_0)$ étant donné nos conventions de signes), avec les vingt-trois rotations autour des treize axes de symétrie. Dans la formule (1) :

$$\cos\frac{\omega_n}{2} = \cos\frac{\omega_0}{2}\cos\frac{\alpha}{2} + \sin\frac{\omega_0}{2}\sin\frac{\alpha}{2}\cos\theta$$

θ désigne l'angle que fait l'axe Or avec l'axe de symétrie considéré O_1;

TABLEAU I

Axe Or'	α	$\cos \frac{\omega n}{2}$
[100]	+ 90°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\alpha}{2} \frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$
[100]	— 90°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \cos \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\alpha}{2} \frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$
[100]	180°	$\sin \frac{\alpha}{2} \frac{u}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$
[110]	180°	$\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\alpha}{2} \frac{u+v}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$
[111]	+ 120°	$\frac{1}{2} \cos \frac{\alpha}{2} + \frac{1}{2} \sin \frac{\alpha}{2} \frac{u+v+w}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$
[111]	— 120°	$\frac{1}{2} \cos \frac{\alpha}{2} - \frac{1}{2} \sin \frac{\alpha}{2} \frac{u+v+w}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$

α désigne l'angle de rotation autour de l'axe de symétrie.

C'est ainsi que par exemple, en effectuant le produit de la rotation (Or, ω_0) avec la rotation de — 120° autour de l'axe [111], on a :

$$\cos \theta = \frac{u+v-w}{\sqrt{3}\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \qquad \cos \frac{\alpha}{2} = \frac{1}{2}$$

D'où :

$$\cos \frac{w_n}{2} = \frac{1}{2} \cos \frac{w_0}{2} - \frac{1}{2} \sin \frac{w_0}{2} \frac{u+v-w}{\sqrt{u^2+v^2+w^2}}$$

Il est ainsi facile d'établir les vingt-quatre valeurs possibles de la rotation. Le tableau I en donne quelques-unes.

Il est également possible de déterminer graphiquement les positions des axes de rotation ainsi que les valeurs de la désorientation en construisant, sur une projection stéréographique, les produits des rotations (Or, ω_0) et (O_l, α).

A l'aide des formules précédentes, nous avons comparé entre elles les valeurs de la désorientation. Nous avons ainsi établi les résultats suivants :

1. La somme des deux plus petits angles de rotation est au moins égale à 90°. Il en résulte que si l'un des angles de rotation est petit, par exemple 5°, les vingt-trois autres angles seront tous au moins égaux à 85°. Cette rotation occupe une position très particulière et le rôle privilégié de l'axe de rotation dans les modèles de joints faiblement désorientés se trouve de ce fait justifié.

2. Parmi les vingt-quatre angles de rotation, le plus petit est toujours inférieur à 62°48′. Cette valeur correspond donc, en un certain sens, à la plus grande désorientation possible entre deux réseaux cubiques. Si l'on choisit l'axe Or de manière que $u \geqslant v \geqslant w$, des paramètres directeurs de cet axe seront par exemple :

$$[1, \quad 1, \quad \sqrt{2} - 1]$$

Il existe nécessairement d'autres axes géométriques autour desquels la désorientation a la même valeur maximale. Si en effet l'axe Or était unique, les vingt-trois autres valeurs ω_n de la rotation seraient supérieures. On aurait :

$$\omega_0 = 62° 48' < \omega_1 \qquad \omega_0 < \omega_2 \text{ etc.}$$

Les valeurs ω_1, ω_2, etc., sont liées à ω_n par la formule [1]. On pourrait donc faire passer ω_0 à une valeur ω'_0 supérieure sans que le signe des inégalités précédentes soit modifié. On aurait alors :

$$\omega'_0 < \omega'_1 \qquad \omega'_0 < \omega'_2 \text{ etc.}$$

ω'_0 correspondrait donc à une position des réseaux pour laquelle la plus petite rotation, soit ω'_0, serait supérieure à 62° 48′ ce qui est contraire à notre hypothèse.

Un axe associé à l'axe Or, précédemment défini aura pour paramètres directeurs :

$$[\sqrt{2} - 1, \ 1, \ 1]$$

Ces deux axes sont perpendiculaires à l'axe $[1, -\sqrt{2}, 1]$ qui est un axe géométrique commun autour duquel la rotation est de 180°. On peut également montrer que les cristaux se correspondent par des rotations de même valeur autour d'axes déduits des précédents par changement de signe du deuxième indice (rotations de 62° 48′ autour des axes $[1, \bar{1}, \sqrt{2}-1]$ et $[\sqrt{2}-1, \bar{1}, 1]$ et rotation de 180° autour de l'axe $[1, \sqrt{2}, 1]$.

Une étude géométrique directe (2) permet de montrer que les deux réseaux se correspondent par le produit de deux rotations successives de 45° autour de deux axes quaternaires de l'un des réseaux ou encore par une rotation de 90° autour d'un axe du type [011]. Il est ainsi facile de déterminer les positions relatives des réseaux.

3. Parmi les vingt-quatre angles de rotation, le plus grand est toujours supérieur à 168° 54′. Les axes correspondants sont de deux types différents dont les paramètres directeurs seront par exemple :

ou :

$$[5+3\sqrt{2},\quad 1+2\sqrt{2},\quad 1+\sqrt{2}]$$
$$[3+3\sqrt{2},\quad 3+2\sqrt{2},\quad 3+\sqrt{2}]$$

Or, dans la macle la plus générale du système cubique, les réseaux C_1 et C_2 se correspondent par une rotation de 180° autour de l'axe de macle. L'écart avec la valeur précédente est réduit : il en résulte qu'avec cette approximation *les deux réseaux d'un joint quelconque sont toujours dans une position voisine d'une orientation de macle*, c'est-à-dire que les deux réseaux ont toujours un plan de symétrie approchée. On peut donc dire, dans ces conditions, que les propriétés du joint dépendent seulement de l'orientation de l'axe de macle et de l'orientation du plan de joint, c'est-à-dire de quatre paramètres : l'angle de désorientation n'intervient pas.

MACLES DANS LE SYSTÈME CUBIQUE

Parmi les diverses définitions des macles qui ont été données, celle de Friedel (1) nous a semblé la plus générale et la plus synthétique :

« Deux cristaux sont en position de macle lorsqu'il existe un réseau commun dont tous les nœuds appartiennent à l'un ou à l'autre des deux réseaux maclés. »

On peut donc définir une maille réticulaire commune aux deux réseaux, et montrer que cette maille a toujours au moins un axe de symétrie de sorte que les deux réseaux maclés ont des plans réticulaires communs et des rangées communes perpendiculaires à ces plans. La direction de plans parallèle aux plans réticulaires communs est dite plan de macle; l'axe perpendiculaire à ce plan est l'axe de macle. Dans le cas général, les plans et les rangées communs ne sont pas forcément des plans équivalents, donc de mêmes indices, dans les deux réseaux; c'est-à-dire que les nœuds des plans ou rangées communs ne sont pas forcément tous communs aux réseaux. On pourrait avoir par exemple une rangée dont le paramètre est le double de l'autre, de sorte que la moitié seulement des nœuds serait commune, les plans réticulaires normaux donnant lieu au même phénomène. Toutefois, dans le cas du système cubique nous n'examinerons que les macles dont les plans réticulaires contiennent seulement des nœuds communs; il en est alors de même pour les rangées. Dans ces conditions, si les cristaux sont accolés suivant un plan réticulaire commun, les deux réseaux sont symétriques par rapport à ce plan.

L'indice de macle défini par Friedel est le rapport du volume de la maille commune à celui de la maille simple du réseau (ou encore le rapport du nombre total de nœuds à celui des nœuds communs dits « nœuds rétablis par la macle »). Dans le système cubique, (h, k, l) désignant les indices, premiers entre eux, du plan de macle, l'indice de macle a pour valeur :

$$i = h^2 + k^2 + l^2 \qquad \text{si } h^2+k^2+l^2 \text{ est impair}$$
$$i = \frac{1}{2}(h^2 + k^2 + l^2) \qquad \text{si } h^2+k^2+l^2 \text{ est pair}$$

(l'indice i est toujours impair dans le système cubique).

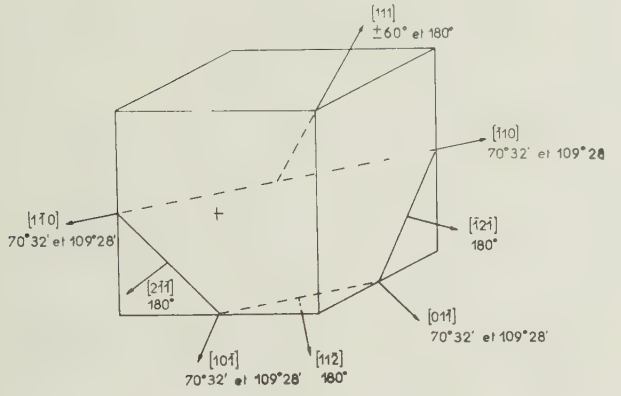
Parmi les vingt-quatre axes cristallographiques communs, nous avons établi que neuf d'entre eux occupent des positions remarquables. L'axe de macle est en effet un axe cristallographique commun pour lequel la désorientation est de 180°. En effectuant le produit de cette rotation avec les neuf rotations de 180° autour des axes binaires ou quaternaires du cube, on trouve neuf axes de rotation à l'intersection du plan de macle et des plans de symétrie du cube. Pour chacun d'eux la désorientation est le double de l'angle θ que font l'axe de macle et l'axe binaire ou quaternaire d'où il a été déduit (en effet, $\omega_0 = \alpha = 180°$ et $\cos\frac{\omega'}{2} = \cos\theta$).

On peut montrer de même que si un axe de désorientation est situé dans un plan de symétrie du cube, les cristaux sont en position de macle.

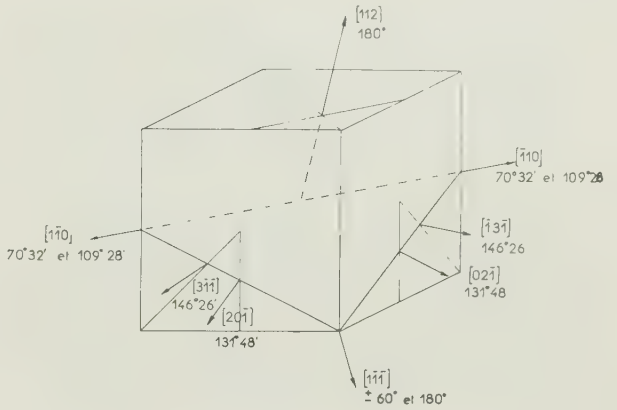
Les macles d'indice faible sont des bicristaux dont aucun angle de désorientation n'est petit. Elles constituent des exemples particulièrement intéressants de joints à forte désorientation. Il nous a été possible de préparer des échantillons représentant avec précision de telles orientations.

CAS PARTICULIERS DE MACLES DANS LE SYSTÈME CUBIQUE

Lorsque la normale au plan de macle se trouve dans un plan de symétrie du cube, l'intersection de ces deux plans est, suivant la règle générale, un axe commun aux réseaux, la rotation correspondante étant de 180° : c'est dire que les réseaux peuvent être considérés comme maclés de deux manières différentes, autour de ces deux axes perpendiculaires. Mais les macles elles-mêmes qui diffèrent seulement par la position du plan de joint n'ont pas les mêmes propriétés si les axes de macles ne sont



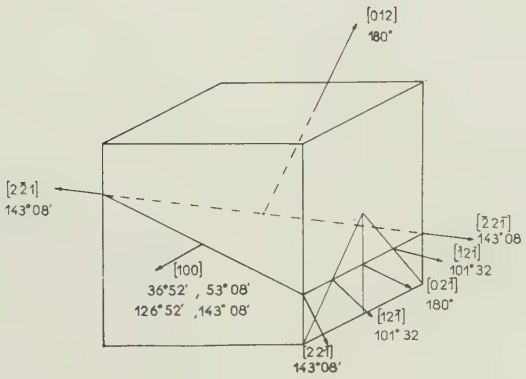
a



b

Fig. 4 *a*. — *Macle de plan* (111) : *axes de rotation situés dans le plan de macle.*

Fig. 4 *b*. — *Macle de plan* (112) : *axes de rotation situés dans le plan de macle.*



c

Fig. 4 *c*. — *Macle de plan* (012) : *axes de rotation situés dans le plan de macle.*

pas équivalentes. On a par exemple les combinaisons suivantes (fig. 4) :

indice 3 { macle de plan (111) / macle de plan (2$\bar{1}\bar{1}$)

indice 5 { macle de plan (012) / macle de plan (02$\bar{1}$) (équivalent)

indice 5 { macle de plan (013) / macle de plan (03$\bar{1}$) (équivalent)

indice 9 { macle de plan (12$\bar{2}$) / macle de plan (4$\bar{1}\bar{1}$)

indice 11 { macle de plan (113) / macle de plan (33$\bar{2}$)

REMARQUE

Lorsque les deux réseaux se correspondent par une rotation de 180° autour d'un axe qui n'est pas une rangée, le plan d'accolement étant le plan normal à l'axe, les deux cristaux réalisent une association qui n'est pas à proprement parler une macle. Pourtant les correspondances entre les diverses rotations établies pour les macles sont encore entièrement valables. Nous tiendrons compte de ces particularités en dénommant l'axe et son plan normal respectivement axe et plan « d'association ».

CHAPITRE II
PRÉPARATION DES BICRISTAUX ORIENTÉS (3,4)

Préparer un bicristal orienté consiste à faire croître, dans une même matrice métallique, deux germes d'orientations déterminées à l'avance. La méthode utilisée s'inspire donc nécessairement des procédés de préparation des monocristaux orientés. Nous avions le choix entre deux voies possibles. La première consiste à faire cristalliser progressivement le métal à partir de l'état fondu (5, 6) ; la seconde utilise la recristallisation, dans un four à passage d'une éprouvette métallique ayant subi un écrouissage critique (7, 8, 9). Malgré qu'il soit difficile d'obtenir des échantillons bien cristallisés, de bonne perfection, à partir de l'état liquide, nous nous sommes cependant orientés vers cette méthode qui a l'avantage de s'appliquer sans difficulté aux métaux très purs que nous avions l'intention d'utiliser. En fait, un contrôle soigné des conditions de solidification nous a permis d'obtenir des cristaux dont la structure réticulaire était très bonne. Les méthodes utilisant la recristallisation après écrouissage critique donnent sans précaution particulière des cristaux d'excellente structure. Malheureusement, comme l'ont montré de nombreux travaux effectués au Laboratoire de Vitry (10, 11, 12, 13), ces méthodes ne peuvent être mises en œuvre pour les métaux très purs par suite des phénomènes de polygonisation. Seuls des matériaux industriels de pureté médiocre qui polygonisent difficilement (aluminium de titre 99,5 %, fer Armco) donnent de bons résultats.

I. — TECHNIQUES UTILISÉES

Pour obtenir des bicristaux d'aluminium pur, nous avons donc mis en œuvre une méthode de préparation par fusion et solidification, analogue à celle que décrit Chalmers (6). Deux germes monocristallins convenablement orientés sont soudés à une plaquette polycristalline : les orientations des germes sont communiquées à cette dernière par les opérations de fusion et cristallisation.

Préparation des germes.

Les germes utilisés sont des barrettes monocristallines d'une longueur de 100 mm et dont la section est voisine de 20 mm^2. Il n'est pas nécessaire que ces germes aient une orientation rigoureusement définie car le support sur lequel on les monte permet ultérieurement de les orienter à volonté. Cependant, l'amplitude des réglages étant limitée à quelques degrés, il est indispensable que l'axe longitudinal de chaque germe coïncide au mieux avec l'axe cristallographique, parallèle à la direction de solidification, du cristal auquel le germe doit communiquer son orientation. De manière à pouvoir obtenir des bicristaux de toutes les orientations possibles, nous avons dû constituer une réserve d'une trentaine de germes, susceptible de couvrir toutes les orientations du triangle stéréographique fondamental.

A cet effet, nous avons fabriqué un certain nombre de barrettes monocristallines par fusion et solidification progressive dans le four décrit ci-dessous et qui a été employé plus tard pour la préparation des bicristaux. A partir de chaque barrette monocristalline et en suivant une technique analogue à celle que l'on utilise pour les bicristaux, il était possible de préparer d'une part des monocristaux d'orientation légèrement différente et d'autre part, à l'aide de chacun des germes, un nombre quelconque de barrettes de même orientation. Initialement, nous avons choisi un monocristal dont l'axe était proche de la direction [001] ; l'écart angulaire étant voisin de 10°, deux opérations successives ont permis de le combler et d'obtenir ensuite un grand nombre de germes dont les axes coïncidaient à moins de 1° près avec la direction [001]. (On avait d'ailleurs simultanément amené les plans du type [010] des germes à être parallèles au plan de la nacelle sur laquelle ils reposaient). Ultérieurement, en opérant de proche en proche, nous avons obtenu toutes les orientations nécessaires.

Pour éviter tout écrouissage, nous coupons les germes à la longueur désirée, soit 10 cm, par le procédé électrolytique décrit ci-dessous. Ils sont ensuite attaqués par un réactif macrographique (eau régale) pour vérifier qu'ils

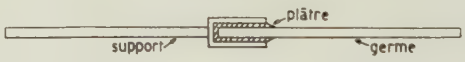


Fig. 5. — *Schéma de montage d'un germe.*

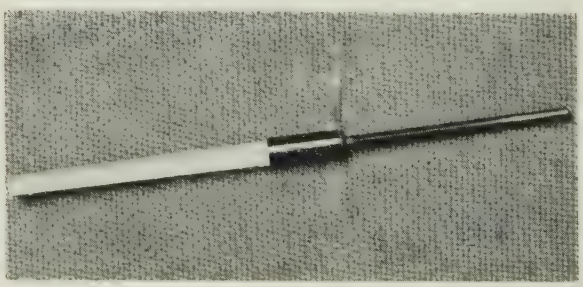


Fig. 6. — *Germe fixé sur sa tige support.*

ne comportent pas de cristaux parasites puis brillantés par attaque modérée dans un bain chaud contenant environ :

— 75 parties en volume de PO_4H_3 ($d = 1{,}71$) ;
— 20 parties en volume de SO_4H_2 ($d = 1{,}83$) ;
— 5 parties en volume de NO_3H ($d = 1{,}33$).

Les germes sont enfin lavés à l'eau distillée chaude puis séchés avec précaution.

Montage des germes.

Chacun des deux germes nécessaires pour la préparation du bicristal est fixé par un scellement au plâtre

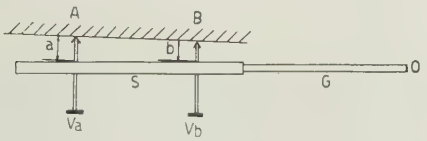


Fig. 7. — *Principe de l'orientation d'un germe.*

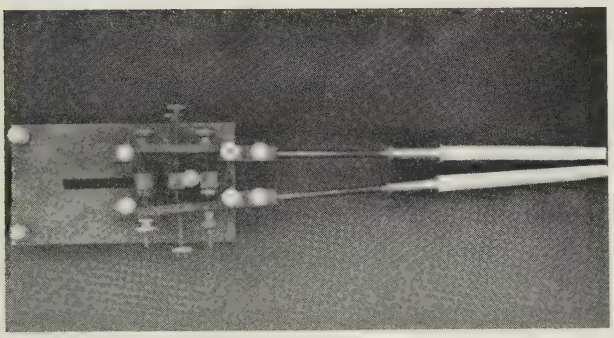


Fig. 8. — *Germes montés sur le support double.*

à l'extrémité d'une tige d'acier munie d'un logement convenable (fig. 5 et 6).

Les deux tiges sont ensuite montées sur les deux éléments d'un support double. Grâce à six vis de réglage, chaque élément peut être orienté à volonté par rapport au support. D'une manière plus précise, il est possible de faire tourner les germes autour de trois axes perpendiculaires deux à deux, tout en maintenant voisines leurs extrémités. La figure 7 montre en particulier qu'en agissant sur les vis calantes V_a et V_b, il est possible de faire tourner le germe G autour d'un axe perpendiculaire au plan de figure tout en maintenant l'extrémité O dans une position bien déterminée. La figure 8 montre la réalisation du montage.

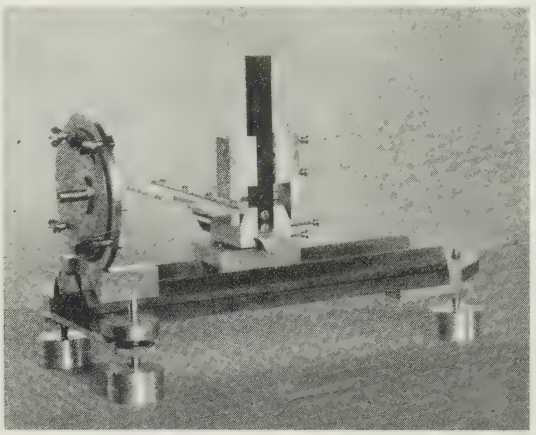


Fig. 9. — *Banc d'optique avec le support et la chambre de Laue en retour.*

Orientation des germes.

La fixation des germes sur les éléments du support ayant été réalisée, on plaçe le support sur un banc d'optique équipant un générateur de rayons X (fig. 9). L'axe du support est sensiblement parallèle à l'axe du faisceau de rayons X et grâce à des cales repères, l'orientation du support par rapport au banc d'optique est rendue invariable d'une expérience à l'autre.

On fait alors, sur l'extrémité de chaque germe, un diagramme de Laue en retour. Pour repérer la position du

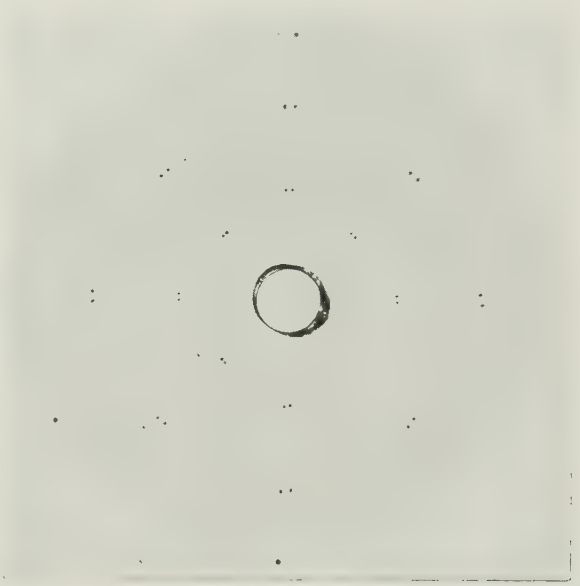


Fig. 10. — *Diagrammes superposés d'un bicristal correspondant à une désorientation de 3° autour d'un axe* [001].

film par rapport au banc, donc par rapport au support des germes, le porte-film est percé de trois trous de petits diamètres (0,5 mm environ). Deux d'entre eux sont disposés sur une même verticale, symétriquement par rapport à l'axe du collimateur; le troisième est placé d'une façon quelconque, mais en dehors de la verticale ou de l'horizontale passant par l'axe du collimateur : il permet de repérer les deux faces du film dans le porte-film. Ces trous sont normalement obturés. En fin d'exposition, on les découvre quelques secondes devant une source lumineuse peu intense : les trois points qui s'inscrivent sur le diagramme assurent un repérage très efficace du film par rapport au support. Cette méthode permet ainsi de déterminer commodément les orientations relatives des réseaux cristallins des germes.

D'autre part, nous avons employé de plus en plus fréquemment un procédé initialement destiné aux ensembles de deux germes peu désorientés. Pour plus de précision en effet, les diagrammes de Laue relatifs à deux germes peuvent être, dans certains cas, enregistrés sur le même film. Un réglage préliminaire avec enregistrements séparés reste toujours nécessaire pour éviter des erreurs d'interprétation. La figure 10 montre par exemple les deux diagrammes, enregistrés sur le même film, d'un bicristal correspondant à une désorientation de 3° autour d'un axe [001] perpendiculaire au plan de la figure. (Il s'agit en fait des diagrammes réalisés à titre de contrôle sur le bicristal lui-même et non sur les germes. Les diagrammes obtenus avec le montage des germes se présentaient évidemment de la même manière.)

Dans la presque totalité des cas, nous avons pu nous dispenser de connaître avec précision la distance film-échantillon. Il en est toujours ainsi lorsque la tache qui devrait se trouver au centre du film est située à l'intersection de deux zones apparaissant bien sur le diagramme. Pour réaliser le réglage, il suffit de faire passer ces zones par le centre du diagramme et de régler la position du germe autour de cet axe : la connaissance précise de la distance film-échantillon est alors superflue. Dans le cas général cependant, cette distance n'est pas arbitraire. Malheureusement, la forme peu régulière et la fragilité de nos échantillons ne permettaient ni de régler cette distance à une valeur bien déterminée (30 mm), ni même de la mesurer avec précision de manière à effectuer des corrections. Nous avons donc mis au point une méthode simple, décrite sommairement en appendice à ce chapitre et permettant de déterminer *a posteriori* cette distance à l'aide des éléments du diagramme. Il suffit pour cela d'avoir identifié au moins un couple de taches. On déduit la distance cherchée de leurs positions sur le diagramme et de l'angle, connu, que forment les plans réticulaires qu'elles représentent. Dans de bonnes conditions et en utilisant pour plus de sécurité, plusieurs couples de taches différentes, la distance film-échantillon peut être déterminée à 0,1 mm près.

Dans tous les cas, les diagrammes de rayons X permettent de mesurer les corrections d'orientation à faire subir aux germes. Pour effectuer ces corrections, nous disposons d'un projecteur (fig. 11) qui donne d'un réticule une image réelle à une distance de la face de sortie réglable dans de larges limites (0,3 m à 5 m environ). Le support des germes est monté parallèlement à l'axe de la lunette. Deux miroirs plans très légers, constitués par des lames couvre-objets de microscope, d'une planéité acceptable et métallisées, sont fixés sur les tiges soutenant les germes. Grâce à des réglages accessoires, chaque miroir peut être amené dans le faisceau issu du projecteur et donne, du réticule, une image nette sur un écran gradué placé sur la face avant du projecteur, perpendiculairement à son axe. On corrige alors l'orientation de chaque germe en agissant sur les vis des éléments du support et en repérant sur l'écran les déplacements de l'image du réticule. Toutefois, cette méthode serait d'application difficile, avec notre appareillage, pour contrôler les rotations autour de l'axe parallèle à la direction générale des germes. On se contente donc de tourner les vis calantes convenables de quantités calculées d'après les diagrammes. D'ailleurs, si ces rotations sont importantes,

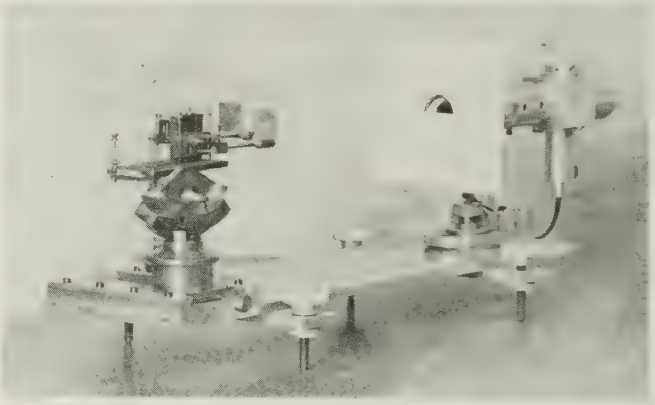


Fig. 11. — *Projecteur permettant de contrôler les réglages.*

supérieures à 10° par exemple, on fait seulement un réglage approximatif provisoire, contrôlé avec un rapporteur d'angles, en tournant la tige support du germe dans son logement.

A la suite de ces corrections, deux diagrammes effectués de nouveau permettent de retoucher le premier réglage et ainsi de suite. D'une façon générale, la coïncidence de deux axes perpendiculaires au plan des diagrammes peut être ajustée au besoin à 10 minutes d'arc près environ. La désorientation autour d'un axe perpendiculaire au plan des diagrammes peut être réglée à 15 minutes d'arc près environ.

Soudure des germes à une plaquette.

Lorsque les germes sont orientés avec une précision suffisante, on fixe une nacelle réfractaire sur le support, de manière à ce que les extrémités des germes soient situées au-dessus de la surface supérieure et à son voisinage immédiat. Une plaquette polycristalline d'aluminium, de dimensions approximatives $150 \times 15 \times 4$ mm^3, brillantée au préalable, est placée sur la nacelle, l'une de ses

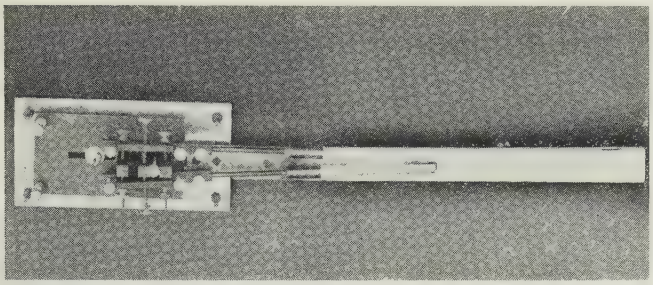


Fig. 12. — *Germes orientés et plaquettes avant soudure.*

extrémités se trouvant presque au contact des extrémités des germes (fig. 12). Un petit morceau d'aluminium de dimensions approximatives $20 \times 15 \times 4$ mm^3 est placé sur la plaquette au contact des germes; il est sommairement calé latéralement par deux petits morceaux de réfractaire.

On place alors sous vide (pression résiduelle inférieure à 0,001 mm de mercure) l'ensemble ainsi constitué. La nacelle se trouve alors dans un tube de verre de diamètre 30 mm environ. Un inducteur pour courants haute fréquence, comportant une douzaine de spires en deux couches de six, entoure le tube et peut se déplacer suivant son axe. On l'amène au niveau des extrémités des germes. Alimentant l'inducteur en courant haute fréquence, on réalise la soudure des germes et de la plaquette en quelques dizaines de secondes. Le petit morceau de métal d'apport fond très vite et tend à couler sur les extrémités des germes. On profite de cette circonstance pour réaliser un bain commun assurant la liaison entre les germes et la plaquette. Si le vide tombe par suite du dégazage résultant de l'échauffement du scellement au plâtre, une décharge illumine le tube de verre. L'opération est stoppée; elle est reprise lorsque le vide s'est amélioré.

Préparation d'un bicristal.

Pour obtenir le bicristal, on fond l'extrémité des germes et tout ou partie de la plaquette. On provoque ensuite la solidification progressive du métal à partir des germes en direction de la plaquette. Si cette dernière n'est pas fondue en totalité au début de la solidification, un front de fusion se déplace dans le même sens que le front de solidification, de manière à balayer toute la plaquette.

Cette opération est réalisée dans un four à vide (pression résiduelle inférieure à 0,001 mm de mercure). Des échantillons, obtenus au cours d'essais préliminaires dans l'air, comportaient en effet dans la portion solidifiée en dernier lieu, un très grand nombre de piqûres. Il semble que ce phénomène soit dû à l'hydrogène de la vapeur d'eau atmosphérique absorbé au cours de la fusion. Pour éviter toute difficulté de ce genre, nous avons donc effectué sous vide les opérations de fusion et solidification. Les piqûres n'apparaissent pas dans ces conditions. La pression résiduelle aurait probablement pu prendre, à cet égard, des valeurs très supérieures à celles que nous avons visées. En fait, nous avons choisi une pression suffisamment basse pour annuler pratiquement la conductibilité des gaz résiduels. Nous avons pu construire ainsi un four plus compact et de fonctionnement sûr (fig. 13).

Le support des germes est placé en position fixe, la nacelle occupant l'axe du tube chauffant qui est également fixe. Celui-ci réalise en son centre une température voisine de 600 °C, de sorte que l'aluminium ne fond pas. La fusion est obtenue à l'aide d'un anneau chauffant supplémentaire, long de 50 mm environ, qui entoure la nacelle et peut être déplacé dans le tube précédent. Initialement, en réglant convenablement la position et la tension d'alimentation de cet anneau, on réalise la fusion de l'extrémité des germes sur une longueur suffisante. Ensuite on déplace lentement l'anneau (nous avons pratiquement toujours adopté la vitesse de 8 cm/h) de manière à fondre puis à faire cristalliser progressivement l'ensemble de la plaquette.

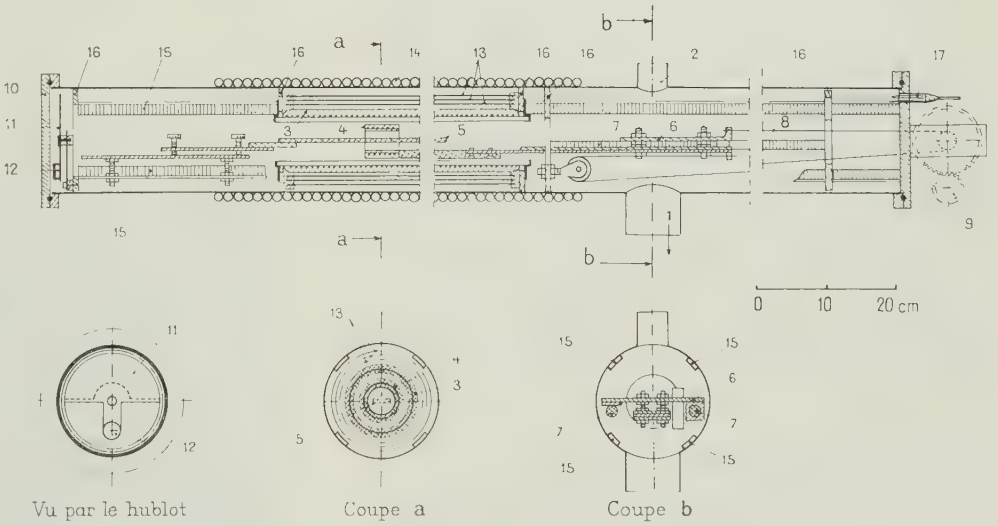


Fig. 13. — *Four à vide.*

1. Vers les pompes à vide.
2. Prise pour jauge à vide.
3. Tube chauffant.
4. Anneau chauffant.
5. Nacelle.
6. Chariot-support de l'anneau chauffant.
7. Barre de coulissement du chariot.
8. Fil d'entraînement du chariot.
9. Pignon moteur.
10. Hublot en Plexiglass.
11. Ecran mobile.
12. Contrepoids en fer.
13. Ecrans en acier inoxydable.
14. Refroidissement par circulation d'eau.
15. Longerons.
16. Anneaux entretoises.
17. Arrivées de courant et passage des fils de couple.

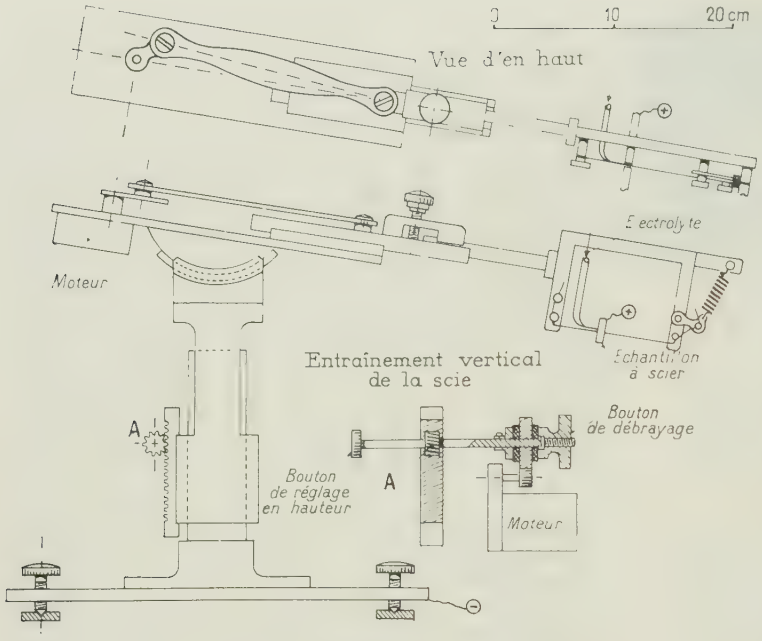


Fig. 14. — *Schéma de la scie électrolytique.*

La disposition précédente laisse fixe le support de l'échantillon, ce qui limite les vibrations auxquelles il est soumis en évitant une cause, réputée importante, de germinations parasites.

L'utilisation d'un anneau mobile permet de laisser l'échantillon, en permanence, à l'intérieur du tube chauffant et lui évite le refroidissement brutal qui se produirait si on le sortait partiellement du four pour la solidification. On peut ainsi limiter la valeur du gradient thermique dans la partie solidifiée du bicristal. Nous avons pensé que cette précaution apporterait une amélioration de la structure cristalline des échantillons. D'une façon générale, la faculté de régler les conditions de solidification en agissant à volonté sur les puissances de chauffage du tube ou de l'anneau s'est révélée très utile.

Après refroidissement complet, l'échantillon est extrait du four. On sépare les germes du bicristal à l'aide d'une pince coupante en prenant toutes précautions utiles pour éviter l'écrouissage du bicristal. Les germes sont rebutés. Le découpage du bicristal lui-même est effectué à la scie électrolytique.

Préparation de nouveaux bicristaux.

Un bicristal peut être considéré comme un ensemble de deux germes orientés. En le soudant, après brillantage, à une plaquette polycristalline et en passant l'ensemble dans le four à vide, on obtient une nouvelle longueur de bicristal. Cette dernière, identique au germe en ce qui concerne les orientations relatives des cristaux constituants, peut être séparée du germe par découpage électrolytique.

Un germe peut être utilisé pour fabriquer plusieurs bicristaux identiques.

Découpage électrolytique des échantillons.

Pour découper sans écrouissage nos échantillons, nous utilisons une méthode électrolytique (fig. 14 et 15).

A cet effet, l'échantillon constitue l'anode d'un élément dont la cathode est un fil métallique fin, placé à très faible distance de l'échantillon, mais ne le touchant pas. Moyennant l'utilisation d'un électrolyte convenable, l'échantillon s'attaque régulièrement. En déplaçant le fil à une vitesse appropriée, le tronçonnage complet de l'échantillon peut être réalisé.

Nos échantillons sont essentiellement des plaquettes d'aluminium d'épaisseur 3 à 5 mm. Le fil a un diamètre de 0,05 ou 0,10 mm; la nature du métal importe peu : nous avons utilisé, sans différence observable, des fils de cuivre, d'argent, de nichrome. Pour le découpage de l'aluminium, nous avons obtenu les meilleurs résultats avec un électrolyte constitué par une solution à 200 grammes par litre de NO_3Na. Pour éviter l'hydrolyse des sels d'aluminium qui produirait un dépôt très gênant sur le fil et sur l'échantillon, l'électrolyte neuf reçoit 10 à 20 cm^3 par litre d'acide chlorhydrique concentré; ultérieurement lorsque l'électrolyte usagé laisse apparaître quelque dépôt, de nouvelles additions modérées peuvent être pratiquées.

Pour une tension d'électrolyse de 12 V, l'intensité du courant oscille entre 0,5 et 1,5 A. Malgré une densité de courant dépassant parfois 250 A/mm^2 l'échauffement du fil reste sans conséquence appréciable. Dans ces condi-

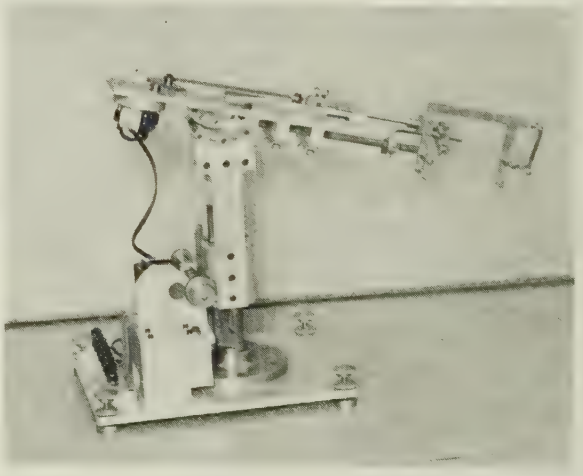


Fig. 15. — *Scie électrolytique.*

tions, la vitesse de tronçonnage est de 20 mm à l'heure. Pour des échantillons d'épaisseur différente cette vitesse doit être adaptée de même que la tension d'électrolyse : les valeurs extrêmes que nous avons atteintes se situaient au voisinage de 5 et de 100 mm à l'heure, les tensions d'électrolyse étant respectivement de 10 V et de 30 V. Dans tous les cas, la largeur du trait de scie reste inférieure à 1 mm; elle dépend à la fois du diamètre du fil et du diamètre du jet de l'électrolyte; lorsqu'on cherche à la réduire, on augmente l'irrégularité de la surface découpée.

Il est particulièrement important d'éviter les dépôts entre l'échantillon et le fil de cuivre. A cet effet, l'électrolyte est projeté presque parallèlement au fil de cuivre par un tube effilé de manière à entraîner mécaniquement les dépôts (il est nécessaire de laisser subsister un angle d'une dizaine de degrés entre la direction du jet d'électrolyte et celle du fil). De plus, le fil se déplace parallèlement à lui-même : ce mouvement, qui n'est pas indispensable, ne joue aucun rôle dans le principe même du découpage, mais permet de répartir sur une plus grande longueur de fil, ou d'éliminer, une partie des dépôts.

Le mouvement de descente du fil vers l'échantillon (mouvement d'avance d'une machine-outil) s'effectue à vitesse constante mais réglable dans de larges limites (3 à 100 mm à l'heure environ). L'asservissement de la distance fil-échantillon à l'intensité du courant d'électrolyse a donné de mauvais résultats par suite des variations brusques d'intensité qui, en permanence, se produisent spontanément.

Ce procédé de découpage a été utilisé pour des échantillons d'épaisseur supérieure à 10 mm et pour des échantillons minces en adaptant les conditions d'électrolyse. Pour les échantillons minces, l'utilisation d'un fil très fin donne une garantie contre toute pression accidentelle susceptible de provoquer un pliage. C'est d'ailleurs l'élimination de ce risque, autant que l'élimination de l'écrouissage local, qui constitue pour nos échantillons l'avantage de ce procédé par rapport au découpage mécanique.

Nous avons eu l'occasion de faire des essais sur différents métaux. Le plomb, par exemple, peut être découpé facilement et très rapidement en utilisant comme électrolyte une solution d'acétate d'ammonium. Quelques échantillons minces de fer ont été sciés sans difficulté avec l'électrolyte utilisé pour l'aluminium : il est probable que le découpage prolongé du fer, avec recyclage de l'électrolyte, imposerait des précautions pour éviter le dépôt d'une couche de fer sur le fil. Cette difficulté s'est d'ailleurs présentée avec toute son acuité pour le découpage du cuivre. Afin d'éviter un dépôt très adhérent et très gênant sur le fil, il est nécessaire de projeter un électrolyte contenant peu de cuivre. La purification par électrolyse en continu de l'électrolyte recyclé n'a pas donné de bons résultats. Par contre, en employant une solution de nitrate de sodium non acidifiée, on constate la formation d'un précipité de sel de cuivre facile à séparer; l'électrolyte recyclé peut être alors utilisé dans des conditions acceptables.

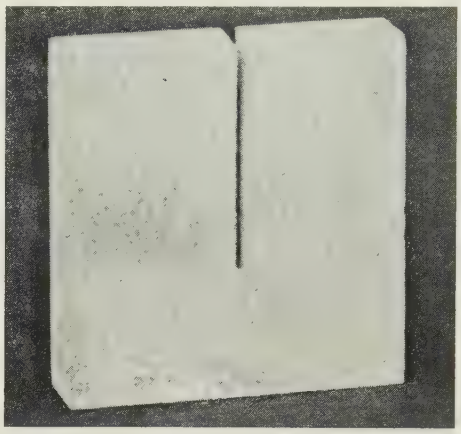


Fig. 16. — *Exemple de trait de scie électrolytique.*

II. — RÉSULTATS GÉNÉRAUX

Bicristaux obtenus.

Nous avons pu préparer facilement 300 bicristaux environ représentant 50 types différents d'orientations. Les seules difficultés notables se sont présentées à propos de bicristaux de faible désorientation. C'est ainsi que deux essais effectués en vue de préparer un bicristal correspondant à une désorientation de 2° autour d'un axe du type [001] n'ont pas complètement réussi; au lieu de se placer au voisinage du plan de symétrie de la plaquette, le joint était rapidement dévié vers l'un des bords; la longueur utilisable de l'échantillon n'était que de 2 cm et il n'était pas possible de préparer d'autres bicristaux de même orientation à partir d'un germe aussi court. Une troisième tentative s'est traduite par un résultat normal.

Les divers bicristaux obtenus appartiennent aux principales catégories suivantes :

1. Avec commun [001].

Désorientation variable entre 2° et 85° (le plan de joint étant presque toujours le plan de macle, c'est-à-dire le plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux).

2. Avec commun [111].

Désorientation variable entre 3° et 60° (le plan de joint étant presque toujours le plan de macle).

Cas particulier : macle de plan (112).

3. Macle de plan (111) et macles de plan voisin de (111).

Ces échantillons ont été obtenus par désorientation autour d'un axe [112] d'un angle de 180° ou d'une valeur voisine.

4. Macle de plan (113) et macles de plan voisin de (113).

La macle de plan (113) a été obtenue soit par désorientation de 63° autour d'un axe [112] soit par désorientation de 180° autour d'un axe [233]. Les macles voisines ont été obtenues par désorientation autour d'un axe du type [112].

D'une façon générale, nos bicristaux ont été fabriqués avec un aluminium de titre conventionnel 99,9 %. Nous avons également utilisé, dans un certain nombre de cas, un aluminium de titre 99,9965 %. Malgré leur petit nombre, une dizaine environ, les bicristaux en aluminium de zone fondue ont joué un rôle déterminant dans l'interprétation de nos expériences.

Germinations parasites.

Les germinations parasites sont rares avec l'aluminium de titre 99,9 %. Elles se manifestent parfois lorsqu'on fond entièrement une barrette en vue d'obtenir un monocristal d'orientation quelconque. Lorsque l'échantillon est soudé à un germe fondu seulement sur une petite longueur, les cristaux parasites sont exceptionnels, surtout avec les germes dont un axe du type [001] est parallèle à la direction de solidification. Pour d'autres orientations, les cristaux parasites apparaissent plus fréquemment.

Avec l'aluminium de titre 99,6 % les germinations parasites sont habituelles. Quelques essais destinés à la préparation (sans germe) de barrettes monocristallines se sont uniformément soldés par des échecs. Cependant, en soudant une plaquette polycristalline à un germe bicristallin de titre 99,9 % et en ne refondant au four à vide qu'une très faible longueur de ce dernier, on a pu obtenir des échantillons dans lesquels le joint se prolongeait sur 7 cm environ, la longueur restante étant occupée par des cristaux parasites.

Ces phénomènes s'expliquent si l'on observe que les germinations parasites sont d'autant moins probables que le métal est plus pur et que le gradient thermique dans le métal liquide au voisinage du front de solidification est plus élevé. Dans le four à vide en effet, le gradient thermique est dans l'ensemble maintenu volontairement à une valeur faible. Cependant, lorsqu'un échantillon est soudé à un germe qui se trouve dans les parties froides, le gradient thermique prend une valeur plus élevée par suite de l'écoulement de la chaleur vers le germe froid. Il reste pourtant limité dans les régions les plus éloignées du germe, précisément là où les cristaux parasites sont les plus fréquents. Ce phénomène est analogue à celui que l'on rencontre dans la solidification d'un lingot : les zones centrales soumises à un gradient thermique faible et du reste moins pures, donnent lieu à la formation d'un grand nombre de cristaux orientés en tous sens.

Ayant à diverses reprises constaté les nombreuses conséquences de ces conditions de solidification, nous avons été conduits à en examiner systématiquement l'influence sur la disposition du joint. Les résultats de cette étude feront l'objet de la partie III de ce chapitre.

Perfection du réseau cristallin.

1. *Perfection à courte distance :*

Nous avons étudié la perfection du réseau cristallin sur quelques échantillons par la méthode de Guinier-Tennevin (suivant la première variante de 14). Les résultats obtenus dans tous les cas étaient comparables. L'un des échantillons par exemple avait une épaisseur de 3 mm et la zone irradiée avait un diamètre de 10 mm. Les taches de Guinier-Tennevin, obtenues dans deux essais successifs entre lesquels le cristal avait été tourné de 90° autour de l'axe du faisceau de rayons X, correspondent à une désorientation inférieure à 5 minutes d'arc. D'une façon générale, la perfection des échantillons est bonne et nous attribuons ce résultat aux conditions de la solidification (15).

On a observé toutefois que la perfection cristalline est plus élevée dans les parties des échantillons solidifiées en premier lieu. Une étude systématique le long d'un monocristal a montré que la désorientation pouvait varier de 1 à 10 minutes d'arc environ. On rencontre donc les conditions de solidification les plus favorables pour une valeur déterminée du gradient thermique. En particulier, dans les zones où le gradient thermique est réduit, les phénomènes de surfusion et de solidification dendritique entraînent une distorsion du réseau.

Ces observations nous ont amené à n'utiliser pour nos expériences sur les bicristaux qu'une partie seulement, la moitié environ, de chaque échantillon. De plus, nous avons surveillé toujours plus étroitement les conditions de solidification. Le contrôle des résultats obtenus était d'ailleurs facile, le simple aspect du joint donnant, comme nous l'indiquerons ci-dessous, des renseignements suffisants (position du joint par rapport au plan de symétrie de l'échantillon; importance du phénomène de ride le long du bicristal).

2. *Perfection à grande distance :*

Les bicristaux donnent un moyen simple d'étudier la perfection du réseau à grande distance : il suffit de comparer les orientations relatives des deux cristaux constituants et d'examiner si elles se modifient le long du joint.

Aux erreurs d'expérience près, nous n'avons pas constaté de variation dans les orientations relatives. Nous avons en particulier préparé trois bicristaux d'une longueur totale de 50 cm environ. Le premier d'entre eux a servi de germe pour le second, celui-ci servant de germe pour le troisième. Les orientations relatives sont restées les mêmes sur cette distance. D'ailleurs, lorsque nous préparons des bicristaux à l'aide de germes bicristallins, nous ne constatons pas de variation entre le germe et le nouveau bicristal obtenu.

Nous pensons donc que les écarts signalés par différents auteurs sont liés aux distorsions du réseau provoquées par une solidification brutale (gradient thermique trop élevé, forte surfusion).

Disons toutefois que pour nous placer dans les meilleures conditions de sécurité, nous avons toujours utilisé

un même germe pour produire le plus grand nombre possible de bicristaux de même orientation. Dans la majorité des cas, un seul germe a été suffisant. C'est seulement pour un nombre réduit de cas particuliers que la diminution d'épaisseur du germe par suite des brillantages successifs nous a contraint de faire appel à d'autres germes (ces derniers étant tous issus du même germe initial).

III. — ÉTUDE DE LA FORME DU JOINT

Les premiers bicristaux fabriqués nous avaient montré que le joint a tendance à se placer perpendiculairement au front de solidification. Toutefois, cette règle n'est pas toujours respectée de façon stricte et les orientations des cristaux jouent manifestement un rôle important. Nous avons donc cherché à préciser les lois de ce phénomène.

Bicristaux sinueux (fig. 17).

Pour étudier les facteurs qui agissent sur la tendance du joint à se placer perpendiculairement au front de solidification, nous avons préparé des bicristaux sinueux : il suffit pour cela de découper une plaquette de forme correspondante dans une plaque d'aluminium et de la souder à un germe bicristallin. Sur une sole plane, le métal fondu reste sur place sans couler, conservant la ligne générale sinueuse de la plaquette.

La cristallisation se produisant essentiellement par écoulement de la chaleur latente de solidification dans la partie solidifiée de l'échantillon, le front de solidification tend à se disposer perpendiculairement à la ligne médiane du bicristal indépendamment de la forme des isothermes dans le four (ces surfaces sont d'ailleurs mal définies dans un four à vide).

Nous avions constaté qu'avec un échantillon rectiligne le joint est habituellement rectiligne pour les bicristaux d'axe commun [001] parallèle à la direction de solidification et assez fortement désorientés. Présumant que l'énergie du joint était toujours assez élevée dans ces conditions, nous avons donc cherché si la forme du joint est liée à cette énergie ou à l'existence de l'axe commun [001] et à sa position. Nous avons donc essayé principalement trois types de bicristaux, à savoir :

1. Des bicristaux d'axe commun [001] parallèle à la direction de solidification avec désorientation de 45° ;

2. Des bicristaux d'axe commun [111] parallèle à la direction de solidification avec désorientation de 60°. Les axes [001] se trouvaient donc aussi éloignés que possible de l'axe de croissance de l'échantillon ;

3. Des bicristaux représentant des macles de plan (111), c'est-à-dire des bicristaux à joint de faible énergie. L'axe [112] commun aux deux cristaux était alors parallèle à la direction de solidification.

Nous avons constaté que dans tous les cas le joint suit la ligne générale de l'échantillon, c'est-à-dire qu'il tend à se placer perpendiculairement au front de solidification. Cette disposition est particulièrement bien respectée dans la première moitié au moins du bicristal, c'est-à-dire dans la région où différents indices et en particulier la perfection de la structure cristalline, appréciée par la méthode de Guinier-Tennevin, permettaient de penser que la solidification est très progressive. A l'extrémité du bicristal, par contre, on observe fréquemment des déviations quelle que soit l'orientation du bicristal. Il nous a semblé en défi-

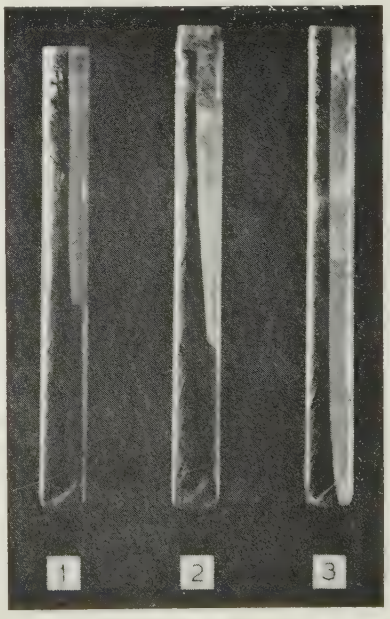
A GAUCHE :

Fig. 17. — *Bicristaux sinueux.*

1 - *Axe commun* [001]. *Désorientation* 45°.
2 - *Axe commun* [111]. *Désorientation* 60°.
3 - *Axe commun* [112]. *Désorientation* 180°.

A DROITE :

Fig. 18. — *Bicristaux dont l'axe de solidification est parallèle à un axe* [001] *de l'un des cristaux et à un axe* [111] *de l'autre. Résultats suivant le mode de refroidissement.*



nitive que seule une tendance à la solidification dendritique, plus accentuée vers la fin du bicristal, pouvait rendre compte des divers résultats expérimentaux dont nous disposions.

Etude de la solidification dendritique.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, nous avons préparé un bicristal dans lequel l'axe de solidification était parallèle à l'axe [001] de l'un des cristaux et à l'axe [111] de l'autre cristal; l'influence d'une surfusion, facilitant la solidification dendritique, devait ainsi se manifester par une croissance préférentielle du cristal dont l'axe [001] était parallèle à la direction de solidification.

Nous avons constaté que le réglage des conditions de solidification utilisé au début de ces expériences, entraînait effectivement une croissance plus facile du cristal favorablement orienté. Cependant, la possibilité de régler séparément les puissances de chauffage des deux enroulements chauffants du four nous a permis de modifier empiriquement les conditions de solidification. A la suite d'une dizaine d'essais nous avons pu obtenir même avec cette orientation défavorable, des joints rectilignes placés au voisinage du plan de symétrie des échantillons.

Conclusion.

La disposition du joint dans le bicristal se révèle ainsi très sensible aux conditions de solidification. Elle obéit essentiellement aux deux règles suivantes :

1) Lorsque la solidification a lieu progressivement, avec une surfusion nulle ou très faible, le joint est toujours perpendiculaire au front de solidification.

2) Lorsque la solidification a lieu avec tendance à la formation de dendrites, le joint est généralement irrégulier par suite du développement préférentiel de certaines dendrites. Si ces deux cristaux ont un axe [001] parallèle à la direction de solidification, le développement des dendrites correspondantes n'altère pas la rectitude du joint.

On observe également, sans que ce fait soit en contradiction avec les règles précédentes, que les irrégularités du joint sont dans l'ensemble plus accentuées lorsque les cristaux ont un axe du type [001] parallèle au plan de la nacelle sur laquelle repose l'échantillon, cet axe ne coïncidant pas avec la direction de solidification. Ainsi, en est-il par exemple pour les bicristaux représentant des macles de plan [111] dont la direction de solidification est parallèle à un axe du type [112] contenu dans le plan de macle. Les difficultés rencontrées dans la préparation de bicristaux d'axe commun [001] à faible désorientation s'expliquent de même par le fait que si le plan de joint est, comme dans notre cas, plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux, des axes du type [001] sont presque parallèles au plan horizontal de la nacelle.

APPENDICE

CALCUL DE LA DISTANCE FILM-ÉCHANTILLON

Formules de base.

Sur un diagramme de Laue en retour de centre O, soient deux taches identifiées A et B correspondant à deux plans réticulaires formant un angle dièdre de valeur connue θ.

En désignant par :

x : la distance film-échantillon;

a : la distance OA;

b : la distance OB;

φ : la mesure de l'angle AOB;

et en posant :

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{a}{x} \qquad \operatorname{tg} 2\beta = \frac{b}{x} \qquad [1]$$

on établit la relation :

$$\cos\theta = \cos\alpha\cos\beta + \sin\alpha\sin\beta\cos\varphi \qquad [2]$$

Calcul de x.

On choisit deux taches A et B de part et d'autre du centre O, approximativement alignées avec O et assez éloignées de ce point tout en étant bien nettes. On identifie ces taches et, connaissant les indices des plans réticulaires qu'elles représentent, on calcule $\cos\theta$.

Pour trouver x, les grandeurs a, b et φ ayant été mesurées avec soin, on procède par approximations successives. On choisit donc pour x une valeur simple x_1 voisine de la valeur vraie et on calcule la valeur de $\cos\theta_1$ grâce aux formules (1) et (2).

Si $\cos\theta_1 < \cos\theta$, c'est que $x_1 < x$ et inversement. On choisit une seconde valeur x_2 en conformité avec les inégalités précédentes et on calcule $\cos\theta_2$. Ensuite, grâce à une série convenable d'interpolations (ou même d'extrapolations), on détermine une valeur de x aussi approchée qu'on le désire.

Pour plus de sécurité, il est bon de faire le calcul avec plusieurs couples de taches A et B et de prendre la valeur moyenne. Les écarts trouvés entre les valeurs de x correspondant aux divers couples de taches donnant une idée de la précision atteinte. En fait, il est facile de calculer une distance film-échantillon voisine de 30 mm avec un écart inférieur de 0,2 mm. Dans de bonnes conditions, la dispersion entre les valeurs relatives à divers couples de taches est inférieure à 0,1 mm. (*A suivre.*)

CHAPITRE III

SÉGRÉGATION INTERGRANULAIRE DES IMPURETÉS

I. — PHÉNOMÈNE DE LA RIDE (15)

Aspect du phénomène.

Après solidification sous vide, la surface supérieure des bicristaux est marquée, sauf dans certains cas bien particuliers, par une ride en relief située à l'aplomb du joint (fig. 19). Les dimensions transversales, largeur et hauteur, de la ride sont de l'ordre de quelques dizaines de microns, mais dépendent fortement de la nature du bicristal préparé. Au sommet de la ride existe un léger sillon, nettement visible, que nous attribuons à un effet d'attaque thermique du joint.

Ce phénomène, dont la véritable nature nous avait initialement échappé, s'est révélé précieux pour le contrôle des conditions de formation du bicristal, la ride apparaissant d'autant mieux que la solidification du métal est plus progressive. C'est ainsi qu'avec le cycle thermique initialement adopté la ride n'apparaissait que sur les deux tiers environ de la longueur du joint. Ultérieurement, lorsque nous avons modifié le réglage de ce cycle de manière à limiter les phénomènes de surfusion à la fin de la solidification et à obtenir un joint rectiligne sur toute la longueur du bicristal, nous avons constaté que la ride se prolongeait jusqu'à l'extrémité du bicristal.

La ride nous a de même permis de mettre en évidence un phénomène de migration du joint qui se produit parfois, dans des conditions assez particulières, à l'extrémité du bicristal solidifiée en dernier lieu. Les échantillons étaient :

— soit des bicristaux dont un axe cristallographique du type [123], commun aux cristaux, était parallèle à la direction de solidification;

— soit des bicristaux, préparés pour étudier la forme du joint, et dont la direction de solidification coïncide avec l'axe [001] de l'un des cristaux et avec l'axe [111] de l'autre.

Si le réglage du cycle thermique de solidification est de qualité moyenne, le joint dévie sensiblement du plan de symétrie du bicristal, mais la ride reste visible, bien que faiblement, jusqu'à l'extrémité de l'échantillon. Or, nous avons constaté à plusieurs reprises qu'une attaque macrographique révélait un joint beaucoup plus dévié du plan de symétrie du bicristal que ne l'indiquait la ride. Nous avons donc pensé qu'après la solidification, le joint s'était déplacé par migration dans le métal de structure imparfaite que l'on trouve vers l'extrémité du bicristal. Il est cependant curieux de constater que les faibles défauts de structure mis en évidence par la méthode de Guinier-Tennevin suffisent dans certains cas à provoquer

Fig. 19. — *Coupe transversale schématique de la ride.*

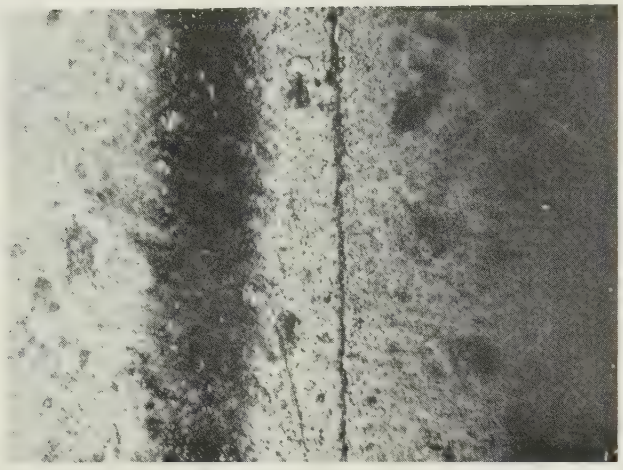


Fig. 20. — *Aspect de la ride sous un éclairage rasant.* (G = 510.)

la migration du joint alors qu'un écrouissage de 10 %, par exemple, se révèle trop faible pour faire recristalliser certains monocristaux d'aluminium.

Origine et formation de la ride.

1. *Premières tentatives d'explication :*

Le raccordement très progressif de la ride avec la surface supérieure du bicristal ne nous avait pas permis initialement de reconnaître l'allure exacte de sa section transversale. L'étude au microscope s'était montrée malaisée, par suite de l'écrasement des reliefs dû au mode d'éclairage; les échantillons étaient d'ailleurs examinés bruts de solidification sans avoir subi aucun traitement, même léger, de polissage. Seul apparaissait avec netteté le sillon médian de sorte que nous avions attribué l'essentiel du phénomène à l'attaque thermique du joint, sous vide, pendant le refroidissement lent. Une étude systématique avait été envisagée sur des échantillons préalablement polis électrolytiquement puis maintenus sous vide à une température bien déterminée pendant quelques heures.

A l'aide d'un objectif de faible profondeur de champ nous avons constaté ultérieuremeent, en mesurant les déplacements nécessaires pour effectuer la mise au point, que l'irrégularité superficielle observée était en relief et non en creux. Pour de nombreux échantillons observés, la hauteur de la ride était de l'ordre d'une vingtaine de microns.

Nous avons tenté d'expliquer l'apparition de ce phénomène en faisant intervenir les tensions superficielles et interfaciales. Il ne nous a jamais été possible, malgré de nombreux essais, de trouver un mécanisme qui fut seulement vraisemblable. Dans le but de tester *a priori* toute explication de ce genre nous avons réalisé une expérience mettant à profit le fait que, dans le plan de joint, les tensions interfaciales dépendent de la direction considérée. Le même type de bicristal a donc été préparé de deux manières différentes.

1. Dans le premier cas, les deux cristaux sont désorientés de 45° autour d'un axe [001] parallèle à la direction de solidification. Le plan de joint est plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux. L'axe vertical, perpendiculaire au plan de la nacelle est alors approximativement un axe du type [025].

2. Dans le deuxième cas, l'axe commun [001] des cristaux est vertical; l'axe commun du type [025] est alors parallèle à la direction de solidification.

Si le phénomène de ride était essentiellement sous la dépendance de tensions capillaires, il y a tout lieu de penser qu'il aurait donné des résultats sensiblement différents dans les deux cas : or, la ride avait, aux erreurs d'observation près, exactement le même aspect pour les deux bicristaux.

Nous en avons donc déduit que l'origine du phénomène devait être recherchée dans une propriété scalaire du joint, indépendante de la direction considérée dans le plan de joint.

2. *Explication proposée :*

L'aluminium de zone fondue nous a, dès le premier essai, donné un argument nouveau particulièrement frappant : la ride disparaît en effet complètement. Avec l'aluminium de titre 99,9 % ou 99,9965 % la seule existence de la ride suffisait pour nous renseigner sur la disposition des deux cristaux. Avec l'aluminium de zone fondue, ignorant le résultat obtenu, nous avons dû faire une attaque macrographique pour révéler les cristaux et le joint. Ultérieurement, nous avons toujours vérifié l'absence de ride quelles que soient les orientations des bicristaux. Toutefois, un examen plus poussé nous a permis de reconnaître, au microscope, le léger sillon d'attaque thermique difficilement visible à l'œil nu ou à la loupe.

Le rôle des impuretés dans la formation de la ride nous semble donc manifeste. Comme d'autre part la ride est en relief sur la surface de l'échantillon, elle ne peut se produire qu'au moment même de la solidification; il n'existe en effet aucun mécanisme susceptible d'expliquer l'apparition d'un tel phénomène à partir de la surface plane d'un métal solide ou liquide.

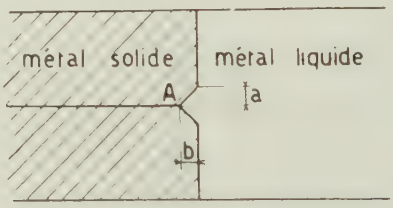


Fig. 21. — *Schéma du front de solidification.*

En définitive, il nous a semblé que la propriété scalaire du joint, sensible à la présence des impuretés du métal et se manifestant au moment de la solidification ne pouvait être autre que sa température de fusion (ou de solidification). Par suite de l'influence du joint, les teneurs en impuretés sont plus élevées au voisinage du plan de joint et par conséquent, les températures de solidification sont plus basses. Le front de solidification présente donc une indentation (fig. 21) dans laquelle les conditions de retrait sont perturbées : il est ainsi compréhensible que le niveau du métal solidifié soit différent au voisinage immédiat du joint. Il est entendu que l'effet principal du retrait se manifeste sur les dimensions longitudinales parallèles à la direction de solidification. Mais une faible composante verticale suffit pour expliquer la ride : en effet, le retrait de l'aluminium est d'environ 6 % ce qui représenterait 240 microns pour une épaisseur de 4 mm. La hauteur de la ride est seulement d'une vingtaine de microns, soit le douzième du retrait total.

Il nous semble utile de préciser que le manque de réversibilité des phénomènes, dû à une solidification non infiniment lente, ne joue probablement qu'un rôle secondaire. On a déjà remarqué en effet que la ride tend au contraire à disparaître lorsque, à l'extrémité du bicristal, la vitesse de solidification augmente. De plus, lorsqu'on prépare un échantillon à partir d'un germe bicristallin, la ride s'amorce en même temps que la solidification, c'est-à-dire exactement à l'endroit où le métal fondu a commencé à se solidifier à partir du germe.

Ainsi, la ride résulte des phénomènes de ségrégation au joint de grains dans l'état d'équilibre.

Température de solidification du joint.

L'écart entre les températures de fusion (ou de solidification) d'un métal suivant qu'il est situé à l'intérieur d'un cristal ou au voisinage d'un joint a fait l'objet de nombreuses études (17, 18, 19, 20, 21). L'origine de la ride nous a incité à évaluer un ordre de grandeur de cet écart.

A cet effet, nous avons d'abord calculé le gradient thermique dans la partie solidifiée du métal, au voisinage du front de solidification en considérant uniquement l'écoulement de la chaleur latente de solidification. Nous avons adopté les valeurs numériques suivantes :

— chaleur latente de solidification de l'aluminium. . . . . 85 cal/g

— densité de l'aluminium à 660 °C. 2,55

— conductibilité thermique de l'aluminium à 660 °C. . . . . 0,55 $\frac{\text{cal}}{\text{cm.s. °C}}$

Pour une vitesse de solidification de 8 cm/h, nous avons trouvé un gradient thermique voisin de 0,9 °C/cm.

D'autre part, la profondeur de l'indentation n'étant plus mesurable sur le bicristal solidifié, nous avons admis qu'elle n'est pas très différente de sa demi-largeur, c'est-à-dire, en nous reportant à la figure 21 que $a = b$.

Pour un bicristal en aluminium de titre 99,9 % désorienté de 45° autour de l'axe commun [001], le plan de joint étant plan de symétrie pour l'ensemble des deux cristaux, la demi-largeur a vaut environ 75 microns. L'abaissement de la température de solidification s'élève dans ce cas à :

$$0{,}9 \times 75 \times 10^{-4} \# 0{,}007 \text{ °C}$$

Nos expériences nous conduisent donc à admettre que l'abaissement de la température de solidification au joint est sensiblement inférieur aux valeurs voisines de 0,1 °C qui ont été parfois indiquées. De plus, ce phénomène résulte entièrement de la ségrégation intergranulaire des impuretés : la température du joint ne différerait pas de la température de solidification à l'intérieur d'un cristal si le métal était idéalement pur.

Valeur des ségrégations intergranulaires d'impuretés.

En ce qui concerne la ségrégation intergranulaire des impuretés, il importe de noter qu'elle est liée à l'influence spécifique du joint : elle est donc essentiellement différente du phénomène de ségrégation provoqué par la concentration des impuretés dans la phase liquide. En effet, dans ce dernier cas, la concentration des impuretés entraîne une variation de composition du métal solidifié suivant l'axe de solidification, tandis qu'elle se manifeste ici suivant une direction perpendiculaire. De plus, lorsque la concentration a lieu entre deux grains, elle est indépendante des orientations relatives et se produit même dans les zones interdendritiques d'un cristal unique. La ride au contraire dépend très nettement, comme il est indiqué ci-dessous, des orientations des cristaux.

Il est certain que la nature des impuretés joue un rôle important dans le phénomène de ride. Cependant, afin d'obtenir un ordre de grandeur très grossier de la concentration des impuretés dans le joint, pour le bicristal en alumine de titre 99,9 %, désorienté de 45° autour d'un axe [001], dont il vient d'être question dans le paragraphe précédent, nous avons admis que les impuretés actives étaient constituées uniquement par les impuretés conventionnelles (Fe, Cu, Si) et qu'elles provoqueraient globalement un abaissement de la température de solidification de 7 °C pour une concentration de 1 % : cette valeur correspond à des courbes de solidification intermédiaires entre le liquidus et le solidus; son ordre de grandeur est le même pour les alliages de l'aluminium avec le fer, le cuivre ou le silicium.

Compte tenu de l'abaissement de la température de solidification, l'enrichissement en impuretés serait donc de dix parties par million pour le bicristal condidéré. Cette faible valeur explique l'impossibilité devant laquelle nous nous sommes trouvés de mettre en évidence directement les ségrégations d'impuretés par autoradiographie d'échantillons irradiés. Nous avons envisagé de répéter nos expériences à l'aide d'un aluminium de zone fondue contenant une quantité faible et bien connue d'un élément particulièrement favorable pour l'obtention d'autoradiographies.

Quelques expériences préliminaires ont été effectuées avec de l'or sans qu'il nous ait été possible jusqu'à maintenant de donner des conclusions fermes.

Influence de l'orientation.

La largeur de la ride dépend de l'orientation des cristaux constituant le bicristal. C'est dire qu'en mesurant la largeur de la ride, nous avons pu étudier les phénomènes de ségrégation intergranulaire en fonction de l'orientation du joint de grains.

1. *Bicristaux d'axe commun* [001] :

Pour une série de bicristaux en aluminium de titre 99,9 % désorientés autour d'un axe commun du type [001] et dont le plan de joint est plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux, le tableau II montre l'influence de la désorientation.

TABLEAU II

Angle de désorientation (en degrés)	Demi-largeur de la ride (en microns)
3	20
5	25
10	40
20	75
30	75
45	75

L'importance de la ride augmente donc très rapidement en fonction de la désorientation pour les faibles valeurs de cette dernière puis se stabilise. (En fait, une diminution de largeur, légère mais appréciable, se manifeste pour une désorientation de 37° correspondant sensiblement à une macle de plan (013) et pour la désorientation de 40°, voisine de la précédente).

Or, on sait que l'énergie libre du joint varie, en fonction de la désorientation, d'une manière similaire. En particulier, l'augmentation rapide pour les faibles valeurs de la désorientation est tout à fait caractéristique. Par analogie, nous sommes donc amenés à penser que l'importance de la ségrégation intergranulaire reflète la valeur de l'énergie libre au joint.

2. *Macles particulières :*

La règle précédente se trouve confirmée par l'examen de divers types de macles. Inversement, elle est susceptible de nous donner des indications sur l'énergie libre de certaines macles et nous avons pu obtenir de la sorte des renseignements sur la structure des joints.

C'est ainsi que la ride n'existe que lorsque le bicristal correspond à une macle de plan (111) dont l'énergie libre est vraisemblablement nulle ou très faible. Par contre, nous avons préparé une série de bicristaux dont le plan de joint était voisin du plan (111) en désorientant les cristaux autour d'un axe [112] d'un angle voisin de 180°, ce dernier correspondant exactement à la macle (111). Dans les échantillons obtenus cet angle prenait les valeurs suivantes : 175°, 170°, 165°. Nous avons constaté qu'au voisinage de la position exacte de macle (111), l'importance de la ride croît très rapidement lorsque la désorientation s'écarte de 180° et l'allure de la variation est tout à fait comparable à celle que nous avons mise en évidence pour les bicristaux d'axe commun [001]. C'est dire que la variation d'énergie libre du joint se présente de façon semblable lorsqu'on s'écarte des positions particulières d'énergie nulle (ou faible pour la macle (111)), pour lesquelles les deux cristaux peuvent être soit en position de désorientation nulle soit en position de macle.

Dans la macle de plan (112) les réseaux ont la même disposition relative que dans la macle de plan (111) : la différence porte donc seulement sur la position du plan de joint lui-même qui a tourné de 90° autour d'un axe du type [011]. Nous avons préparé de nombreux bicristaux correspondant à cette orientation. La présence d'une ride très nettement marquée nous a prouvé que l'énergie libre de ce joint est importante et que par conséquent, la position du plan de joint par rapport aux réseaux d'un bicristal joue dans le cas général un rôle important.

La macle de plan (113) et les joints de plan voisin de (113) ont été obtenus par désorientation autour d'un axe du type [112], la macle (113) correspondant à une désorientation très voisine de 63°. Le tableau III donne les résultats des mesures.

TABLEAU III

Angle de désorientation (en degrés)	Demi-largeur de la ride (en microns)
55	80
60	50
63 [macle (113)]	10?
66	65
71	90

La ride correspondant à la macle de plan (113) est nettement visible, mais peu accentuée et difficile à mesurer : cette macle est donc probablement d'énergie faible. Nous aurons dans la suite l'occasion de retrouver d'une manière très différente le même résultat.

Nous constatons également que ce joint pour lequel aucune des vingt-quatre valeurs de la désorientation n'est

faible (la valeur minimale est de 50° 29′ autour d'un axe du type [011] contenu dans le plan de joint) a manifestement une structure très ordonnée. La présence de matière amorphe ou imparfaitement cristallisée dans les régions intergranulaires est donc peu vraisemblable même pour des joints de forte désorientation pour lesquels la théorie des dislocations ne permet pas d'établir un modèle de structure valable (22).

Enfin, nous remarquons de nouveau la rapide variation de l'énergie libre pour les joints dont le plan est voisin du plan (113). Il nous sera possible ultérieurement de rendre compte quantitativement de ce phénomène, mais nous pouvons dès maintenant proposer l'explication suivante.

A partir du joint de macle dont la structure est très particulière, on obtient les joints voisins par l'insertion de défauts réticulaires analogues à des dislocations, Comme pour les joints à faible désorientation, l'énergie du joint, et ses propriétés en général, sont fonction rapidement variable du nombre de défauts supplémentaires. Le cas des macles de plan (111) est particulièrement simple : l'insertion de demi-plans d'atomes dans le joint lui-même équivaut à l'adjonction de dislocations imparfaites de Frank.

Influence de la pureté du métal.

Pour un bicristal d'orientation déterminée, la ride, qui disparaît complètement avec l'aluminium de zone fondue, prend une importance comparable pour des aluminiums de titre 99,9 % ou 99,9965 %. Pour une même orientation de bicristal on a obtenu les résultats du tableau IV.

Il semble donc, et ce résultat sera confirmé par une autre méthode, que les impuretés résiduelles de l'aluminium de zone fondue, à une teneur inférieure ou égale à dix parties par million, ne tendent plus à se concentrer au voisinage du joint malgré la forte densité des défauts réticulaires qui s'y trouvent accumulés.

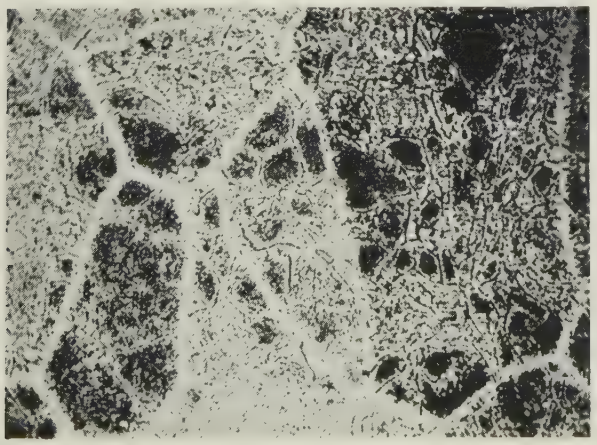


Fig. 22. — *Aspect de la corrosion inversée.* (G = 50.)

Fig. 23. — *Aspect de la corrosion inversée au voisinage d'un joint et d'un sous-joint.*

TABLEAU IV

Titre du métal (en %)	Demi-largeur de la ride (en microns)
99,9	75
99,9965	50
99,999	0

Or, si nous considérons un ensemble de dislocations distantes en moyenne de d, l'énergie libre W par dislocation peut être représentée par la formule :

$$W = A \log \frac{d}{B} \text{ (A et B étant des constantes)}$$

W et donc fonction croissante de la distance d. Il en résulte que dans un métal recuit, les dislocations situées à l'intérieur des cristaux et pour lesquelles d peut être supérieur à un micron, auront une énergie libre plus grande que les dislocations du joint distantes seulement de quelques angströms.

Il est donc concevable que les premières traces d'impuretés tendent d'abord à se concentrer sur les dislocations du réseau et c'est seulement lorsqu'un degré de saturation suffisant a été atteint que les défauts réticulaires situés dans le joint peuvent intervenir. Le degré de saturation limite pourrait être caractérisé par le nombre d'atomes d'impuretés contenus, au voisinage d'une dislocation, entre deux plans espacés d'une distance interatomique.

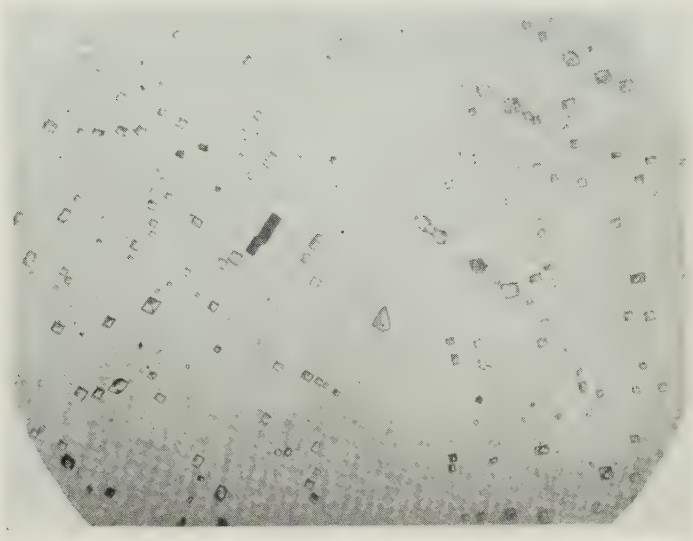


Fig. 24. — *Section perpendiculaire à l'axe* [001] *d'un bicristal. Attaque légère à l'eau régale diluée.* (G = 125.)

Dans un cristal contenant 10^8 dislocations par centimètre carré, une partie par million d'une impureté de masse atomique 50 représenterait environ 15 atomes par dislocation et par distance interatomique. Cette valeur élevée ne tient pas compte des atomes étrangers répartis uniformément dans la masse du métal et qui ne se rassemblent pas vers les dislocations soit parce qu'elles n'ont pas tendance à ségréger, soit parce que l'équilibre n'est jamais parfaitement atteint.

II. — PHÉNOMÈNE DE CORROSION INVERSÉE

Par attaque à l'eau régale, ou avec un réactif qui en dérive, un échantillon d'aluminium pur poli électrolytiquement se recouvre de figures de corrosion. Au voisinage du joint, qui est généralement marqué par un sillon continu, la densité des figures de corrosion est parfois nettement déficitaire à tel point qu'une attaque convenablement conduite peut laisser subsister, au voisinage des joints, des bandes brillantes à peine attaquées entre des grains dont l'intérieur a été complètement dépoli (fig. 22 et 23). Cette corrosion dite « inversée » ou encore « en nids d'abeilles » a fait l'objet de nombreuses études au Laboratoire de Vitry (23, 24). Nous l'avons retrouvée avec les bicristaux orientés et nous avons pu ainsi confirmer l'existence des ségrégations intergranulaires d'impuretés que nous avions étudiées à partir de la ride.

Aspect du phénomène.

Dans le but d'éviter toute séquelle d'écrouissage, nos échantillons étaient découpés à la scie électrolytique puis polis électrolytiquement dans le bain acéto-perchlorique de Jacquet.

Notre réactif d'attaque était l'eau régale diluée qui nous avait donné satisfaction avec des échantillons polis mécaniquement et que nous avons utilisée uniformément dans tous les cas. Le mélange était effectué en versant successivement et progressivement dans un récipient refroidi à l'eau glacée des volumes égaux :

— d'acide nitrique pur;

— d'eau distillée;

— d'acide chlorhydrique pur.

L'attaque durait environ trois minutes; elle était arrêtée lorsqu'elle manifestait une tendance à l'emballement. On obtenait habituellement de mauvais résultats si une attaque insuffisante était reprise sans que l'échantillon ait été poli électrolytiquement de nouveau.

Si l'on réserve le cas des bicristaux correspondant à des orientations particulières, les macles de plan (111) par exemple, l'attaque laisse toujours subsister, de part et d'autre du joint de grains, une zone moins riche en figures de corrosion. Les figures 24 et 25 illustrent nettement ce phénomène dans le cas d'un bicristal en aluminium de 99,9 % désorienté de 45° autour d'un axe commun [001]. Le plan de la figure 24 est perpendiculaire à l'axe [001] tandis qu'il lui est parallèle pour la figure 25 (dans ce dernier cas, la normale au plan de figure correspond à un axe commun non rationnel, voisin d'un axe de type [025], et autour duquel la désorientation est de 180°). Dans les deux cas, la bande moins riche en figures de corrosion apparaît très nettement. Sa largeur est voisine de 150 microns : elle correspond exactement à la largeur de la ride sur ce même type de bicristal. Nous pensons donc que ce phénomène de corrosion inversée est lié à

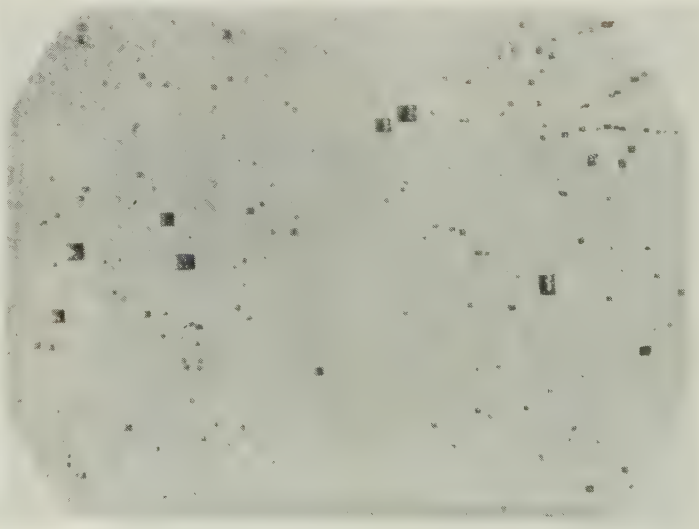


Fig. 25. — *Section parallèle à l'axe* [001] *du bicristal de la figure* 24. (G = 125.)

la présence des impuretés ségrégées dans une très large bande au voisinage du joint.

Mise en évidence directe du rôle des impuretés.

La protection des zones intergranulaires par les impuretés semble de prime abord anormale puisque l'aluminium est d'autant moins attaqué par l'eau régale qu'il est plus pur. C'est pourquoi une explication inverse a été proposée suivant laquelle les régions voisines du joint seraient purifiées par drainage des impuretés vers le plan de joint. La ségrégation des impuretés intéresserait donc directement une zone de très faible épaisseur ce qui est naturel si l'on admet que le réseau de transition constituant le joint est lui-même très étroit.

Cependant, l'attaque du joint doit alors se traduire, dans tous les cas, par un sillon très accentué puisque les impuretés diminueront la résistance à la corrosion déjà faible du joint. Or, si le sillon intergranulaire est effectivement visible en général (fig. 25), il n'apparaît pas pour certaines orientations particulières (fig. 24) ; il s'agit pourtant, dans le cas des figures 24 et 25, du même échantillon (ce phénomène fera l'objet d'une étude particulière).

De plus, il nous a été possible de mettre directement en évidence l'influence des impuretés. Des bicristaux en aluminium de titre 99,9965 % et en aluminium de zone fondue, correspondant aux mêmes orientations que le bicristal des figures 24 et 25, ont été maintenus pendant cent heures dans du plomb liquide à la température de 450 °C. Les couches superficielles des bicristaux ainsi que les zones intergranulaires ont été enrichies en plomb. Alors qu'avec un échantillon poli mécaniquement l'attaque à l'eau régale diluée délimite avec précision le contour des régions enrichies au plomb (fig. 26), la même attaque donne un résultat très différent si l'échantillon a été poli électrolytiquement. Dans ce cas, en effet, la présence du plomb empêche la formation des figures de corrosion, même après une attaque énergique. Les zones superficielles sont protégées ainsi que les abords du joint de grains. Dans le cas de l'aluminium de zone fondue (fig. 28) la protection s'étend profondément à l'intérieur de l'échantillon dans une zone où l'enrichissement en plomb est certainement très faible (il n'est plus décelé par attaque de l'échantillon poli mécaniquement).

Des résultats analogues ont été obtenus en remplaçant le plomb par du bismuth.

En définitive, on constate que des impuretés manifestement présentes au voisinage du joint peuvent effectivement protéger les régions intergranulaires contre la corrosion.

Mécanisme électrochimique de la protection.

On sait que la présence dans l'aluminium de nombreux éléments d'alliage ou impuretés augmente le potentiel de dissolution du métal. Ainsi en est-il, par exemple, du cuivre, du fer, du silicium, etc. Parmi les métaux

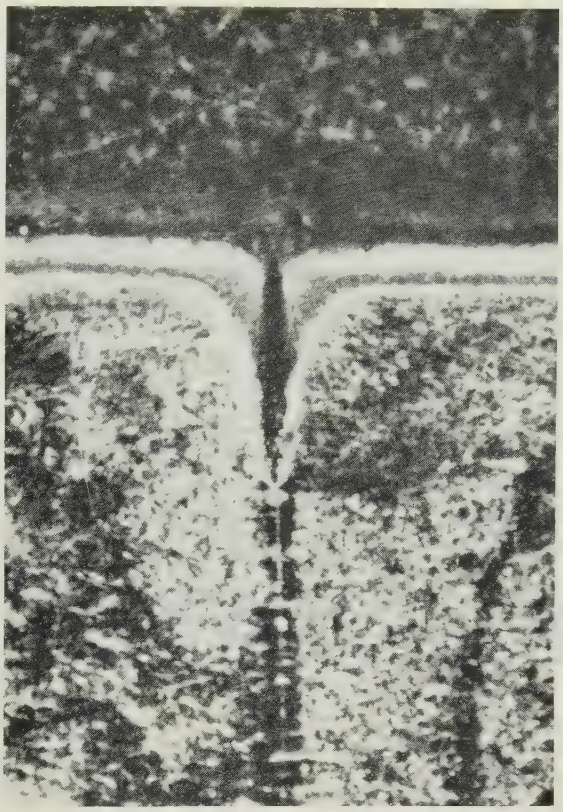


Fig. 26. — *Mise en évidence de la diffusion intergranulaire de plomb après polissage mécanique.* (G = 62.)

courants, seuls le magnésium, le zinc et peut-être le cadmium agissent en sens inverse ; or, ces derniers métaux, tous trois relativement très volatiles, ne peuvent exister qu'en très faible quantité dans nos échantillons qui ont été fondus sous vide.

Nous avons donc essayé de mesurer la différence entre les potentiels de dissolution du métal situé à l'intérieur des cristaux et du métal des régions superficielles ou intergranulaires, enrichi par diffusion en élément étranger. La technique mise au point au Laboratoire de Vitry (26) consiste à utiliser des sondes capillaires plongeant dans de minuscules gouttes de réactif convenablement placées sur l'échantillon. Les manipulations sont délicates et il n'est pas possible d'obtenir des valeurs numériques très reproductibles. Cette méthode semi-quantitative nous a néanmoins permis d'obtenir des résultats nets.

C'est ainsi que les régions enrichies en plomb se sont toujours révélées plus nobles que le métal de base. La différence de potentiel maximum que nous ayons mesurée était voisine de 100 mV. L'aluminium de titre 99,9965 % et l'aluminium de zone fondue se comportaient de façon analogue.

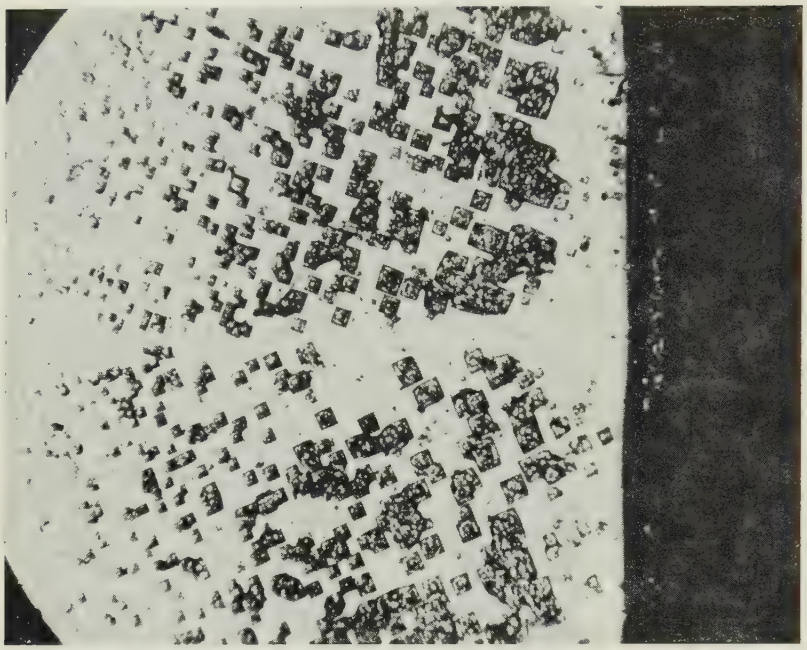


Fig. 27. — *Section perpendiculaire à l'axe* [001] *d'un bicristal en aluminium de titre* 99,9965 % *après diffusion de plomb. Attaque énergique à l'eau régale diluée.* (G = 62.)

Par contre, l'enrichissement en zinc donne un résultat opposé, la solution solide étant moins noble que le métal pur. Le phénomène est particulièrement net avec l'aluminium de zone fondue pour lequel la différence de potentiel a parfois atteint 250 mV. Le cadmium agit dans le même sens que le zinc mais beaucoup plus faiblement. Les différences de potentiel mesurées sont toujours instables atteignant parfois 65 mV mais pouvant également s'annuler pendant un court instant et même changer de signe.

Les mesures de différence de potentiel montrent donc que le phénomène de corrosion inversée est problablement lié à un mécanisme électrochimique. Etant donné que la présence du zinc rend le métal moins noble, il était intéressant de soumettre à l'attaque un échantillon ayant subi une diffusion intergranulaire de zinc. On sait d'ailleurs que les alliages d'aluminium-zinc donnent facilement lieu à une corrosion intergranulaire. En fait, nous n'avons obtenu qu'un résultat douteux avec l'aluminium de titre 99,9965 %, une large zone voisine du joint étant couverte de nombreuses figures de corrosion. Avec l'aluminium de zone fondue, dans lequel la présence du zinc ne peut être compensée par les impuretés ségrégées dans le joint, nous n'avons pas obtenu cependant de résultat exploitable.

Conclusion.

En définitive, les phénomènes de ride et de corrosion inversée s'accordent pour montrer l'existence, de part et d'autre du joint de grains, d'une large zone enrichie en impuretés. Le montant lui-même de la ségrégation est faible, de l'ordre de quelques parties par million au niveau du plan de joint. Ce dernier résultat correspond bien à ceux qui ont été publiés récemment sur ce sujet (27, 28). Par contre, il existe une très grande divergence entre les valeurs qui ont été proposées pour la largeur de la zone de ségrégation. Les valeurs extrêmes étant de l'ordre de 100 Å et 200 µ, nos résultats se situeraient donc au voisinage de la limite supérieure (29, 30, 31).

II. — DIFFUSION INTERGRANULAIRE DE MERCURE

L'absence de ride sur les bicristaux en aluminium de zone fondue nous a conduit à admettre que les impuretés ne ségrègent plus dans le joint de grains lorsque leur concentration dans le métal est suffisamment faible. La diffusion intergranulaire de mercure nous a donné un argument favorable à cette interprétation.

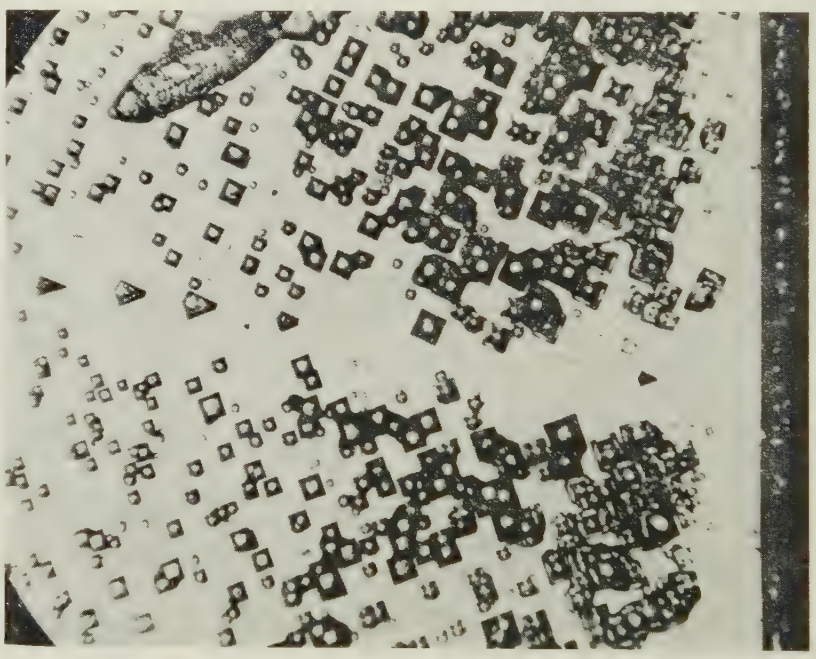


Fig. 28. — *Résultats obtenus avec l'aluminium de zone fondue dans les conditions de la figure* 27. (G = 62.)

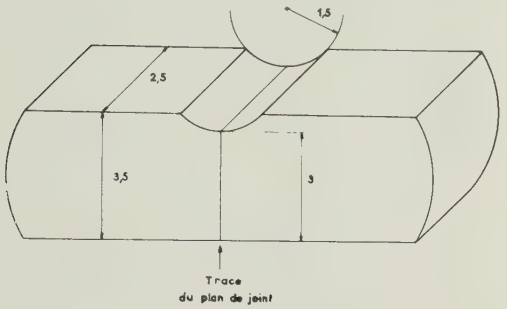


Fig. 29. — *Schéma d'une éprouvette de torsion.*

Technique des essais.

Les échantillons (fig. 29) sont découpés suivant la largeur des bicristaux. Leur longueur varie entre 12 et 15 mm; leur section rectangulaire mesure $3,5 \times 2,5$ mm^2 ces dimensions étant soigneusement ajustées, par polissage au papier émeri fin, à $\pm$ 0,03 mm près. Au niveau du joint, qui occupe une section transversale, une entaille arrondie, effectuée à la lime ronde, ramène la plus grande dimension, soit 3,5 mm, à 3 mm.

Immergés dans une solution saturée de bichlorure de mercure, les échantillons se recouvrent, en une minute environ, d'une fine couche de mercure. Ils sont alors lavés à l'eau, séchés sommairement puis immergés, pendant la durée de diffusion, dans un bain d'huile : cette dernière précaution permet d'éviter l'oxydation, très rapide dans l'air, de l'aluminium recouvert de mercure.

Pour l'essai, les échantillons, égouttés rapidement, sont montés entre les mordaches d'une petite machine d'essai à la torsion (fig. 30). On s'arrange pour que la normale au centre du joint de grains coïncide au mieux avec l'axe de torsion. L'éprouvette est ensuite rompue par torsion progressive. On mesure le couple maximum atteint au cours de l'essai.

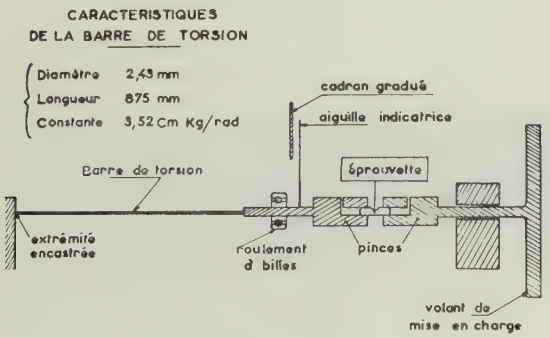


Fig. 30. — *Schéma de la machine d'essai à la torsion.*

Résultats des essais.

Un échantillon bicristallin n'ayant pas subi la diffusion de mercure se déchire après une déformation considérable. Le couple maximal est de l'ordre de 4,2 cm.kg. Il ne s'agit pas, à proprement parler, d'une rupture intergranulaire.

Par contre, les échantillons soumis à l'action du mercure, même après une durée de diffusion inférieure à une minute, donnent lieu à une rupture intergranulaire très nette. Les valeurs du couple maximum sont assez dispersées pour les aluminiums de titre 99,9 % ou 99,9965 %, les éprouvettes correspondantes se déformant d'ailleurs nettement au cours de l'essai. La dispersion est réduite avec les éprouvettes en aluminium de zone fondue qui se rompent sans déformation visible. La figure 31 montre les résultats obtenus en fonction du

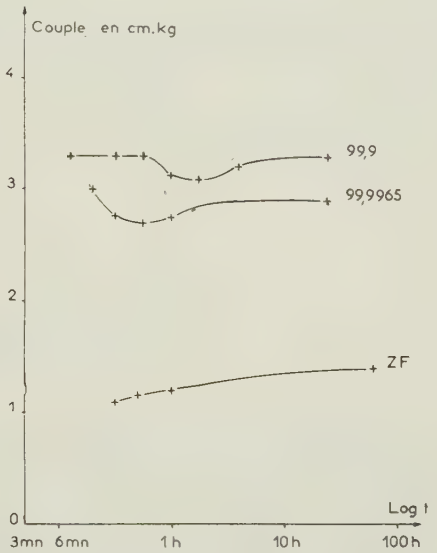


Fig. 31. — *Couples de rupture après diffusion de mercure.*

temps de diffusion pour des éprouvettes correspondant à des bicristaux de même orientation (désorientation de 45° autour d'un axe du type [001]) et de puretés différentes. Chaque point représente la moyenne de plusieurs essais.

On constate :

1) que d'une façon générale le couple s'effondre très rapidement dès les premiers instants de la diffusion. Il continue à diminuer pendant 90 minutes environ pour l'aluminium de titre 99,9 % et pendant 30 minutes pour l'aluminium de titre 99,9965 %. Avec l'aluminium de zone fondue, une diffusion de une minute semble donner déjà le couple minimum,

2) que le comportement des éprouvettes en aluminium de zone fondue est caractéristique, le couple de rupture étant beaucoup plus faible que pour les aluminiums moins purs.

Interprétation du phénomène.

Il est probable que la présence du mercure dans le joint s'accompagne de distorsions très localisées du réseau c'est-à-dire de contraintes internes importantes qui facilitent la rupture.

La rapidité avec laquelle se manifeste le phénomène prouve d'une part qu'une quantité extrêmement faible de mercure suffit pour modifier les propriétés du joint et d'autre part que la diffusion intergranulaire d'une faible quantité d'élément diffusant est très rapide. Dans la plupart des expériences de diffusion intergranulaire, les teneurs limites susceptibles d'être décelées sont relativement grandes; on déduit la valeur élevée du coefficient de diffusion intergranulaire de l'étroitesse du réseau de transition constituant le joint. Ici, le phénomène apparaît en quelque sorte à l'état pur du fait de la sensibilité de la méthode.

La remontée du couple de rupture pour les durées élevées de diffusion s'explique facilement par un étalement des contraintes au voisinage du joint du fait de la diffusion latérale de mercure perpendiculairement au plan de joint. Il est en effet compréhensible que le couple de rupture est d'autant plus bas que les atomes de mercure sont plus localisés au voisinage du joint.

Influence de la pureté du métal.

Les expériences de diffusion intergranulaire de mercure ont confirmé les ségrégations d'impuretés mises en évidence par le phénomène de ride. Dans les deux cas, les aluminiums de titre 99,9 % et 99,9965 % ont un comportement comparable; l'importance de la ride et la valeur du couple de rupture restant peu influencées par la plus grande pureté du métal tant que la teneur en impuretés ne descend pas au-dessous d'une très faible valeur. Dans les deux cas également l'aluminium de zone fondue se présente d'une façon tout à fait particulière. L'hypothèse déjà faite d'un groupement des impuretés en dehors des joints, au voisinage des dislocations situées à l'intérieur du métal, nous semble donc justifiée.

CHAPITRE IV

STRUCTURE DES JOINTS DE GRAINS

I. — CORROSION INTERGRANULAIRE

Concurremment au phénomène de corrosion inversée, la corrosion intergranulaire a suscité de nombreuses études au Laboratoire de Vitry (23, 24, 32). L'attaque à l'eau régale diluée de bicristaux orientés nous a permis d'obtenir des renseignements sur la structure des joints de grains (33).

Aspect du phénomène.

L'attaque à l'eau régale diluée, qui laisse subsister de part et d'autre du joint une zone à faible densité de figures de corrosion, révèle généralement le joint lui-même par un sillon continu. Dans nos essais, le plan soumis à l'action du réactif correspondait, dans les deux cristaux situés de part et d'autre du joint, à des plans réticulaires de mêmes indices, c'est-à-dire que la normale au plan de figure était toujours un axe commun des cristaux. Cette précaution nous semble importante car une dissolution uniforme de la surface du métal peut progresser à des vitesses différentes suivant la face attaquée, créant une sorte de ressaut au voisinage du joint. Ce ressaut, qui révèle le joint au microscope par un effet d'ombre portée, ne donne pas de renseignements indiscutables sur l'attaque du joint lui-même. La figure 32 montre la section transversale d'une éprouvette de fer sur laquelle ce phénomène est particulièrement net. Nous n'avons pas fait d'essai systématique avec l'aluminium mais nous avons, en tout cas, éliminé ce risque.

Sur une face perpendiculaire à un axe cristallographique commun, l'attaque se traduit en général par un sillon dont l'importance dépend de la désorientation des cristaux. Cependant, cette attaque est toujours nulle ou très réduite lorsque la face observée correspond à des

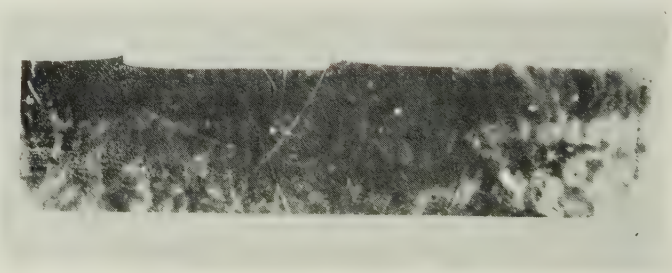


Fig. 32. — *Coupe transversale d'une éprouvette de fer après attaque micrographique.*

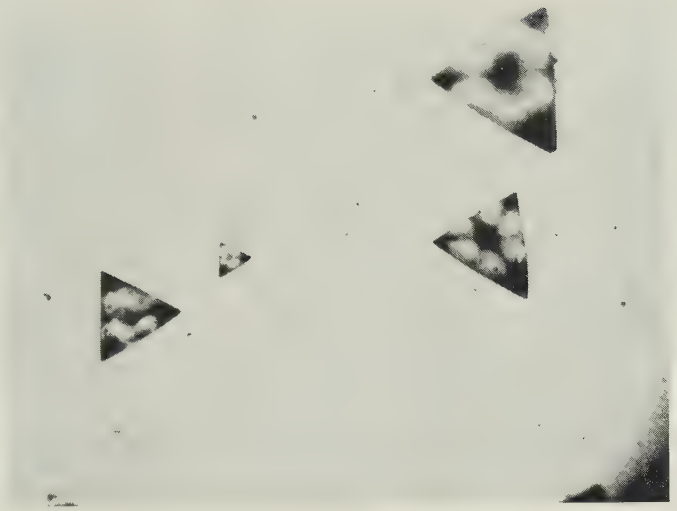


Fig. 33. — *Le joint situé entre deux cristaux désorientés de 60° autour de l'axe [111] perpendiculaire au plan de figure, n'a pas été révélé par l'attaque.* (G = 510.)

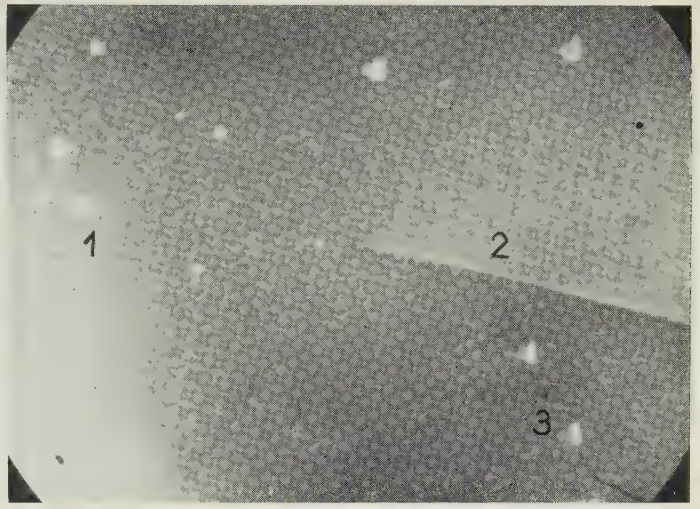


Fig. 34. — *Le joint situé entre les cristaux 1 et 2 n'est pas révélé (contraste de phase).* (G = 325.)

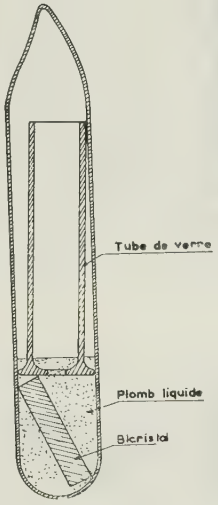


Fig. 37. — *Coupe schématique d'un tube scellé pour essais de diffusion de plomb.*

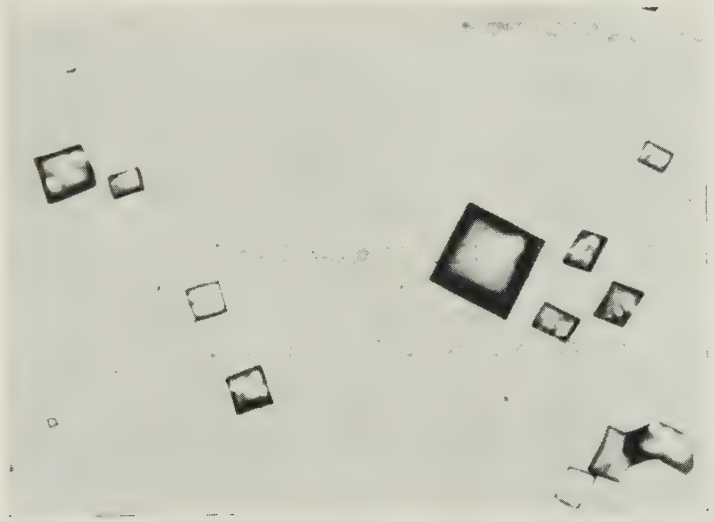


Fig. 35. — *Faces (001) d'un bicristal désorienté de 45° : le joint n'est pas visible.* (G = 510.)

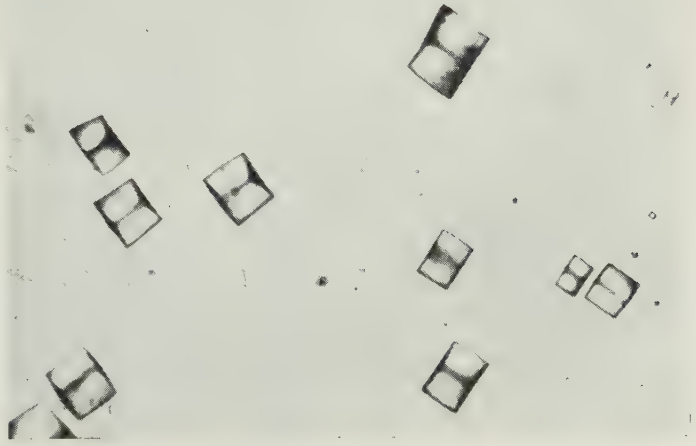


Fig. 36. — *Faces (001) d'un bicristal désorienté de 70° : le joint n'est pas visible.* (G = 510.)

plans réticulaires denses. L'attaque n'est pas perceptible, même en contraste de phase, pour les faces (111) (fig. 33 et 34) ; elle s'accentue très progressivement lorsqu'on passe aux plans (001), (011), (113) et (112). C'est ainsi que le sillon n'est pas visible en éclairage normal sur les faces (001) (fig. 35) et qu'il l'est très difficilement sur les faces (011) (fig. 36). L'intensité de l'attaque varie donc en sens inverse de la densité des plans réticulaires observés. La figure 37 montre clairement l'influence de l'orientation cristallographique. Le joint entre les cristaux 1 et 2 désorientés de 60° autour d'un axe commun [111] n'est pas révélé; les joints de ces mêmes cristaux avec le cristal parasite 3 qui n'a pas de relation simple d'orientation avec les cristaux 1 et 2, sont par contre nettement visibles.

Examen de quelques cas particuliers.

Un joint de grains peut contenir des axes cristallographiques communs aux deux réseaux. Un joint de macle par exemple contient 9 axes communs (un même axe pouvant d'ailleurs être compté plusieurs fois s'il correspond à plusieurs valeurs de la désorientation). Les densités atomiques des plans réticulaires normaux à ces divers axes sont en général différentes; il en résulte que les sillons d'attaque intergranulaire seront d'importance variable suivant la face attaquée du même échantillon. C'est ainsi qu'un bicristal constitué par deux cristaux désorientés de 45° autour d'un axe [001], symétrique par rapport au plan de joint, peut être considéré comme désorienté de 180° autour d'un axe voisin d'un axe du type [025] également contenu dans le plan de joint. Sur les faces de l'échantillon perpendiculaires à ce dernier axe, le sillon intergranulaire est fortement accentué tandis qu'il est invisible, en éclairage normal, sur les faces (001) (fig. 24 et 25).

D'autres exemples analogues se présentent avec les macles de plan (111) et de plan (112) correspondant d'ailleurs aux mêmes positions relatives des réseaux.

Dans le cas de la macle de plan (111) les joints apparaissant sur les faces du type (011) sont peu attaqués tandis qu'ils sont révélés par un sillon nettement visible, bien qu'assez peu accentué, sur les faces du type (112). Le plan de macle contenant trois axes du type [011] et trois axes du type [112], on s'explique ainsi que le joint ne soit jamais très fortement attaqué sur une section quelconque perpendiculaire au plan de macle.

Pour la macle de plan (112) dont l'énergie libre est cependant supérieure à celle de la macle (111), les sillons intergranulaires sont dans l'ensemble beaucoup moins marqués; le plan de macle (112) contient en effet des axes du type [111], [011], [113] et [012] perpendiculaires à des plans de forte densité réticulaire.

Interprétation des résultats.

L'importance variable du sillon intergranulaire suivant la face considérée de l'échantillon montre d'abord nettement l'anisotropie des propriétés du joint suivant la direction considérée dans son plan. Ce résultat, valable pour les bicristaux de forte désorientation, prouve que la présence de matière amorphe ou même imparfaitement cristallisée, dans la région intergranulaire, n'est pas vraisemblable. L'allure de la ride pour certains joints de macle nous avait conduit à la même conclusion.

De plus, l'aspect des faces attaquées parallèles aux plans réticulaires denses suggère que ces dernières constituent en quelque sorte des feuillets continus conservant leur cohésion même au voisinage du joint. La corrosion amènerait une exfoliation du métal par feuillets entiers sans que la présence du joint se manifeste. Cette hypothèse nous a permis de proposer ci-dessous un modèle de structure applicable à une variété assez étendue de joints et de calculer dans les mêmes conditions l'énergie libre du joint.

II. — DIFFUSION INTERGRANULAIRE DE PLOMB

Les expériences de diffusion intergranulaire de plomb nous ont permis de compléter les renseignements obtenus soit par diffusion intergranulaire de mercure soit par attaque intergranulaire à l'eau régale diluée.

Technique utilisée.

1. *Données générales :*

La réalisation des expériences de diffusion dans l'aluminium présente toujours de sérieures difficultés par suite de la couche d'alumine qui se forme très facilement sur la surface du métal et s'oppose au bon contact nécessaire avec l'élément diffusant. Au cours de la mise au point de notre technique opératoire, il nous a fallu tenir le plus grand compte de ce phénomène.

D'autre part, la préparation d'un couple de diffusion s'effectue souvent par soudure à chaud et sous forte pression de deux échantillons solides. Avec l'aluminium, cette méthode présente l'avantage de briser la couche d'alumine et d'améliorer le contact des deux échantillons. Dans notre cas particulier, cette méthode était impraticable car il nous était interdit de déformer le bicristal. En définitive, il nous a semblé que la réalisation sûre d'un bon contact, sans écrouissage du métal, pouvait être obtenue et contrôlée dans les meilleures conditions en utilisant un agent diffusant liquide non susceptible de dissoudre facilement l'aluminium. Divers métaux ont été utilisés : sodium, cadmium, bismuth et plomb. C'est le plomb qui nous a donné les meilleurs résultats. Dans tous les cas, la réalisation des expériences s'est révélée très délicate.

2. *Préparation des couples de diffusion :*

Les échantillons utilisés mesurent environ 20 mm de longueur et 12 à 15 mm de largeur; leur épaisseur est de l'ordre de 4 mm. Ils sont découpés électrolytiquement dans un bicristal de même largeur puis polis élec-

trolytiquement pendant plusieurs heures dans le bain acéto-perchlorique de Jacquet. Dans ces conditions les faces des traits de scie électrolytique présentent une régularité acceptable.

De manière à limiter dans la mesure du possible la formation de la couche d'alumine après polissage, les échantillons sont lavés suivant une technique déjà utilisée au Laboratoire (34), dans deux bains successifs d'acétone puis dans un bain d'alcool absolu.

La préparation du couple de diffusion comporte une suite d'opérations qu'il est nécessaire d'effectuer rapidement.

L'échantillon non séché est placé au fond d'un tube de verre de diamètre convenable (fig. 37) ; il est surmonté d'un tube de verre contenant une barrette de plomb

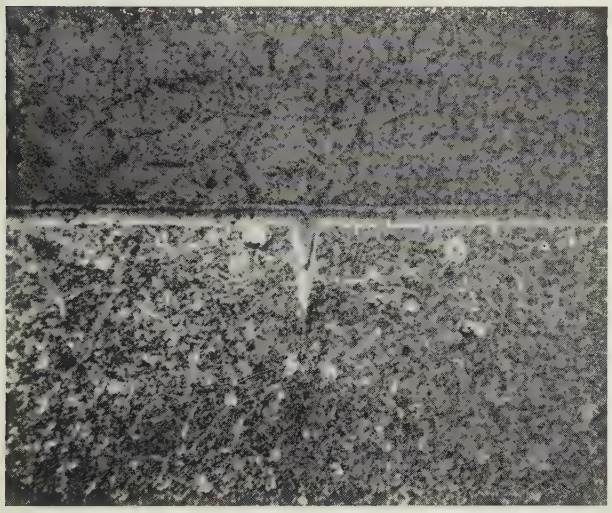


Fig. 38 *a*). — *Mise en évidence de la pénétration du plomb par attaque micrographique. Section perpendiculaire à un axe commun* [001]. (G = 62.)

d'une centaine de grammes. Ce dernier tube a un double rôle :

— Il devra d'abord filtrer le plomb fondu qui va couler sur l'échantillon, en évitant l'entraînement des peaux d'oxyde. A cet effet, il comporte à la partie inférieure un trou de diamètre 3 à 4 mm ;

— Il devra maintenir l'échantillon d'aluminium immergé dans le métal liquide et son poids est ajusté en conséquence.

On fait ensuite un vide poussé dans le tube contenant ces éléments ; l'évaporation de l'alcool entraîné par le bicristal balaie l'air et protège l'aluminium contre une oxydation intempestive. La mise sous vide dure environ trois minutes. Le tube est ensuite chauffé à une température de l'ordre de 300 °C de manière à effectuer un dégazage sommaire et à éviter un choc thermique ultérieur lorsque le plomb sera liquide.

Le plomb est fondu en quelques secondes à l'aide d'un inducteur haute fréquence que l'on a muni d'une poignée de manière à faciliter sa mise en place rapide. Le plomb coule sur l'échantillon d'aluminium, mais ne le mouille pas en général. Or, il est indispensable que ce mouillage soit obtenu, la diffusion étant nulle dans le cas contraire. Il faut alors chauffer rapidement et uniformément le plomb à une température difficile à évaluer, mais probablement supérieure à 500 °C. On utilise à cet effet un chalumeau de souffleur de verre en admettant seulement une faible quantité d'oxygène. Le chauffage doit être

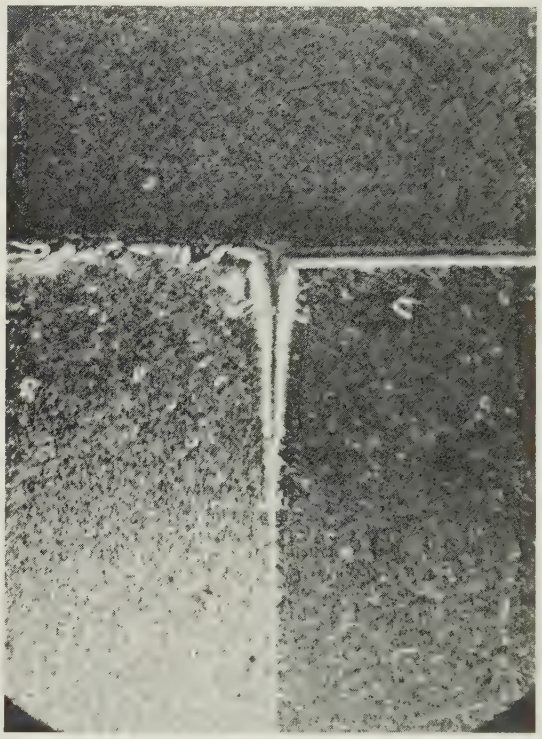


Fig. 38 *b*). — *Mise en évidence de la pénétration du plomb par attaque micrographique. Section parallèle à un axe commun* [001]. (G = 62.)

rapide, si l'on veut obtenir un bon mouillage, et cependant très prudent sous peine d'accident. Lorsqu'il est bien conduit, le plomb mouille très régulièrement toute la surface de l'échantillon. Etant donné sa rapidité, cette opération ne semble pas avoir de conséquence appréciable sur le phénomène de diffusion.

Le tube scellé sous vide est ensuite placé dans un four à température convenable. Les résultats présentés ici ont été obtenus pour des diffusions d'une durée de 100 heures, à la température de 400 °C.

3. *Mesures :*

Les échantillons retirés du tube sont découpés à la scie d'horloger puis enrobés dans un petit cylindre en alliage

de Wood. Le polissage est effectué mécaniquement, la surface de l'échantillon devant être parfaitement plane.

La mise en évidence de la couche enrichie en élément diffusant a lieu par attaque à l'eau régale diluée. Pour obtenir des résultats acceptables, il est nécessaire que l'attaque suive immédiatement le polissage au feutre, la surface polie n'étant exposée à l'air libre que pendant la durée strictement indispensable. On contrôle à l'œil les progrès de l'attaque et l'on arrête l'opération lorsque la couche enrichie est convenablement révélée. On obtient souvent des résultats irréguliers d'autant plus que les faces attaquées réagissent de manière très différente suivant leur orientation par rapport au réseau cristallin.

Suivant le joint, l'élément diffusant pénètre en général plus profondément et la zone enrichie présente à cet endroit une pointe caractéristique. Le joint lui-même peut ne pas apparaître pour certaines orientations (face (001)). On a mesuré la distance de l'extrémité de la pointe à la surface de l'échantillon. C'est dire qu'on a déterminé la pénétration correspondant à une valeur donnée, mais inconnue de la teneur en élément diffusant. On a pu vérifier d'ailleurs que cette teneur est indépendante de l'orientation cristallographique de la face attaquée, la couche de diffusion en volume n'étant pas influencée par cette orientation.

Nous n'avons pas calculé les coefficients de diffusion intergranulaire. Il nous a semblé en effet que les hypothèses abitraires qui sont nécessaires pour effectuer un tel calcul ne nous permettaient pas d'en exploiter utilement les résultats. Par contre, la simple comparaison des valeurs mesurées nous a donné un faisceau cohérent de renseignements.

Résultats pour les macles de plan (111) et (113).

Comme on pouvait s'y attendre, la diffusion intergranulaire dans le plan de macle (111) est nulle ou très faible. En fait, dans nos expériences, pour une diffusion de 100 heures à 400 °C, nous n'avons pas pu mettre en évidence une diffusion préférentielle dans ce type de joint.

La macle de plan (113) a été obtenue par désorientation de 63° autour d'un axe du type [112]. Des bicristaux voisins ont été préparés en adoptant des valeurs différentes pour cet angle. Les profondeurs de pénétration dans la direction de cet axe sont indiquées dans le tableau V.

TABLEAU V

	Bicristaux d'axe [112]		
Désorientation en degrés.....	55	63	71
Pénétration (en microns).....	130	95?	135

La diffusion en volume étant sensible sur une profondeur de 90 microns environ, le tableau montre nettement l'influence de l'écart du plan de joint par rapport au plan de macle. Le joint de macle correspond manifestement à une structure moins perturbée du réseau de transition, bien que la valeur de la désorientation ne soit pas faible. Ce résultat concorde avec celui que nous avions obtenu par l'étude de la ride. Les exemples qui suivent l'illustreront de nouveau.

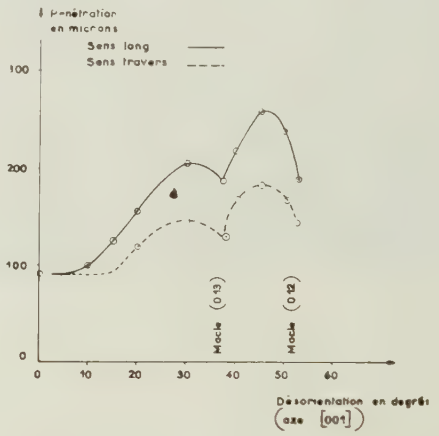


Fig. 39. — *Résultats des essais de diffusion pour des bicristaux désorientés autour d'un axe* [001].

TABLEAU VI

	Bicristaux d'axe [001]								
Désorientation en degrés.....	10	15	20	30	37	40	45	50	53
Pénétration sens long (en microns).....	100	125	155	205	190	230	260	240	190
Pénétration sens travers (en microns).....	90	90	120	145	130	170	185	170	145

TABLEAU VII

Bicristaux d'axe [111]							
Désorientation en degrés.	10	15	20	30	45	55	60
Pénétration sens long (en microns).	160	—	270	230	360	215	100
Pénétration sens travers (en microns).	90	90	125	170	360	250	145

Bicristaux d'axe commun [001].

Pour les bicristaux d'axe commun [001] la pénétration a été mesurée soit dans la direction de cet axe (sens long), soit dans la direction perpendiculaire (sens travers). Les résultats sont indiqués dans le tableau VI à partir duquel nous avons établi la figure 39.

Nous remarquons en premier lieu les valeurs correspondant aux désorientations de 37° et de 53°, qui représentent les macles du type (013) et (012) respectivement. La pénétration nettement moins accusée témoigne de l'agencement ordonné du réseau de transition de ces bicristaux de forte désorientation. La variation rapide de la pénétration pour de faibles écarts par rapport à ces orientations particulières montre l'utilité de bicristaux soigneusement préparés.

Nous constatons d'autre part que la pénétration dans le sens long est toujours nettement supérieure à la pénétration dans le sens travers. Cette différence a déjà été signalée à diverses reprises (35). Il est possible d'en rendre compte d'une manière simple pour les joints de faible désorientation si l'on admet qu'ils résultent d'une accumulation de dislocations parallèles et de même signe dans le plan de joint. Il est alors intuitif que la diffusion sera plus rapide suivant les « tubes de dislocations ». Mais ce schéma tombe en défaut pour les joints de forte désorientation dont le réseau de transition est constitué d'une façon différente. Nous pouvons remarquer cependant que la direction de diffusion rapide est, dans le plan de joint, parallèle à la rangée cristallographique la plus dense.

Bicristaux d'axe commun [111].

La règle précédente se vérifie d'une manière frappante pour les bicristaux d'axe [111]. Les profondeurs de pénétration sont indiquées sur le tableau VII et sur la figure 40.

Lorsque la désorientation est faible la seule rangée de forte densité atomique contenue dans le plan de joint est la rangée [111]. Dans ces conditions, comme pour les cristaux d'axe [001] la pénétration est plus profonde dans le sens long.

Par contre, le bicristal désorienté de 60° correspond à la macle de plan (112). Dans le plan de joint, une

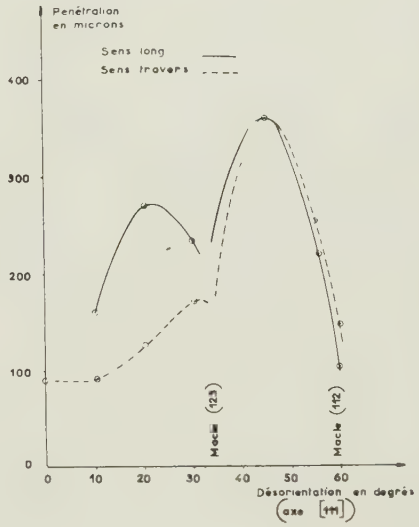


Fig. 40. — *Résultats des essais de diffusion pour des bicristaux désorientés autour d'un axe* [111].

rangée du type [011] se trouve alors perpendiculaire à la rangée [111] : les paramètres de ces rangées sont respectivement $\frac{\sqrt{2}}{2}$ et $\sqrt{3}$ de sorte que la diffusion dans le sens travers, parallèlement à l'axe dense est nettement plus facile que dans le sens long.

Il existe évidemment une valeur de la désorientation pour laquelle les deux directions sont équivalentes. Plusieurs expériences nous ont montré qu'il en était approximativement ainsi pour une désorientation de 45°, la pénétration étant d'ailleurs très grande dans les deux sens.

Influence de la pureté de l'aluminium

Nous avons réalisé des expériences de diffusion à l'aide de bicristaux désorientés de 45° autour de l'axe [001] préparés à partir d'aluminiums de différentes puretés.

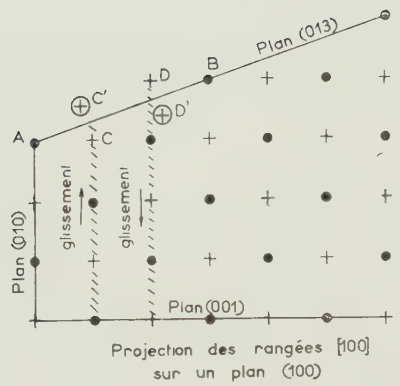


Fig. 41. — *Schéma de structure d'un joint de macle de plan* (013).

Avec la méthode employée, contrairement à ce qu'avaient montré les expériences de diffusion de mercure, nous n'avons constaté aucune influence précise de la pureté lorsqu'on passe d'un aluminium de titre 99,9 % à l'aluminium de zone fondue. Nous pensons qu'une influence de la pureté ne peut être mise en évidence qu'à la condition de pouvoir déceler des traces d'éléments diffusants. Il en était ainsi dans les expériences de diffusion du mercure, mais la sensibilité de la méthode utilisée ici est insuffisante.

III. — STRUCTURE DU JOINT DE GRAINS

Les expériences de corrosion intergranulaire nous ont révélé le rôle particulier des plans réticulaires de forte densité de même que les phénomènes de diffusion intergranulaire nous ont montré le rôle des rangées denses contenues dans le plan de joint. Nous avons été conduits à étudier un modèle de structure du joint intergranulaire valable lorsque le plan de joint contient une rangée dense, c'est-à-dire dans la plupart des cas particuliers dignes d'étude. Avant d'en indiquer le principe général, nous commencerons par examiner, à titre d'exemple, la macle de plan (013) d'un métal cristallisant, comme l'aluminium, dans le système cubique à faces centrées.

Structure de la macle (013) (fig. 41).

On a représenté sur la figure 41 les projections sur un plan (100) des centres des atomes d'un système cubique à faces centrées. Les points et les croix correspondent aux deux systèmes de plans (100) qui se superposent en positions alternées.

Dans la macle, le plan (013) dont on a représenté la trace sera un plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux. Les rangées atomiques qui se projettent en A et B peuvent donc être considérées comme appartenant aux deux réseaux dans la macle : ou bien elles resteront sur place ou bien elle seront légèrement déplacées dans le plan de joint.

Par contre la rangée C et la rangée symétrique C′ seront perturbées car les atomes correspondants seraient trop rapprochés. Nous admettrons que la rangée C se déplace en entraînant partiellement, dans un glissement d'ensemble, un plan atomique dense favorablement orienté qui la contient : ici ce sera évidemment un plan (010). L'amplitude du déplacement sera telle que la rangée se placera, grâce au plus faible glissement possible :

— soit dans le plan (013) de sorte qu'elle pourra être considérée comme appartenant à l'un et à l'autre réseaux ;

— soit à une distance de ce plan égale à un rayon atomique, les atomes des rangées C et C′ étant alors tangents.

Dans le cas particulier de la macle (013) la distance de C au plan de joint est, en désignant par d le diamètre atomique :

$$a = \frac{d}{\sqrt{20}} = 0{,}22\ d$$

Un glissement égal à :

$$g = \frac{d}{3\sqrt{2}} = 0{,}235\ d$$

suffira pour amener C dans le plan de joint. Un déplacement beaucoup plus important serait nécessaire pour amener C à être tangent au plan (013)).

De même, un glissement de même valeur absolue, mais de signe opposé permettra d'amener D sur le plan (013). D'une façon générale, le long de la trace du plan de joint, les mêmes glissements se retrouveront périodiquement.

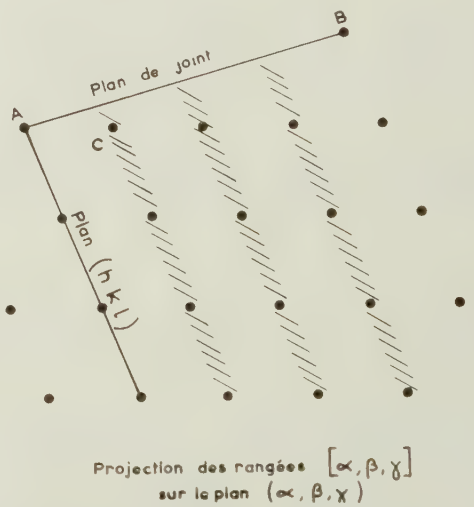


Fig. 42. — *Schéma de structure d'un joint dont le plan contient une rangée dense* α β γ.

Cas général.

Envisageons maintenant le cas général d'un plan de joint contenant une direction cristallographique dense [α, β, γ] analogue à la direction (100) du schéma précédent (fig. 42).

La trace du plan de joint sera toujours voisine d'une rangée telle que la droite AB, les nœuds A et B jouant le même rôle que dans le cas précédent. La rangée [α, β, γ] étant une rangée dense se trouve forcément à l'intersection de plans réticulaires denses. La direction de plan dense (*h*, *k*, *l*) la plus inclinée sur la trace AB jouera le rôle de la direction (010) dans la macle (013) et le long de la trace AB on retrouvera une succession de glissements permettant d'amener les atomes voisins de la trace AB, tels que C, dans une position convenable. Cette position est telle qu'après glissement les atomes déplacés des deux réseaux sont symétriques par rapport au plan de joint, leurs centres se trouvant soit dans le plan de joint, soit à une distance de ce plan égale à un rayon atomique. (Dans certains cas particuliers cette distance pourra être légèrement différente du rayon atomique, la stricte observation de cette distance conduisant à un schéma tourmenté peu vraisemblable, tandis qu'une minime dérogation apporte une simplification considérable.)

Interprétation des expériences de diffusion de plomb.

Nous avons constaté que la diffusion intergranulaire est plus facile parallèlement aux directions cristallographiques denses. Le schéma de structure proposé montre que les plans de forte densité réticulaire se raccordent dans le plan de joint le long de rangées denses. En un certain sens, on peut donc dire que la continuité de ces plans est rétablie le long de ces rangées : dans la direction perpendiculaire la diffusion sera donc relativement difficile. Par contre, les défauts résiduels de structure s'alignent parallèlement aux rangées denses constituant des « tubes » de diffusion facile, analogues aux « tubes de dislocations » des joints à faible désorientation.

Influence des impuretés sur la structure.

Les expériences de diffusion de mercure nous permettent de formuler une hypothèse sur les modifications de structure provoquées par la présence des impuretés.

La très grande pureté du métal de zone fondue se traduit, dans ces expériences, par une rupture très facile, sans déformation des cristaux et pour un couple très faible. On serait donc tenté d'interpréter ce phénomène comme le signe d'une diffusion intergranulaire très facile dans les métaux de grande pureté.

Cependant, même pour les métaux de titre inférieur, l'influence du mercure se manifeste pour une durée de diffusion très courte. De plus, la diffusion du plomb ne révèle aucune influence de la pureté du métal. Bien que les teneurs en plomb susceptibles d'être décelées par

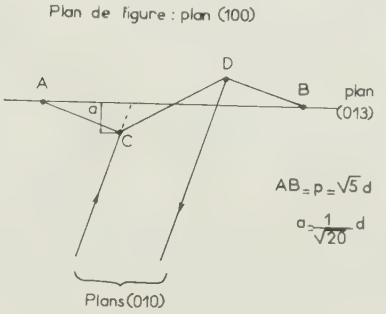


Fig. 43. — *Représentation schématique des glissements, en fonction de l'abscisse, sur la trace du joint de macle de plan* (013).

attaque chimique soient certainement très supérieures aux teneurs en mercure provoquant les ruptures intergranulaires par torsion, il nous semble normal d'admettre que même pour ces faibles teneurs la diffusion est peu influencée par la présence des impuretés.

Par contre, il est possible que, dans les expériences de torsion, les impuretés se manifestent indirectement par un élargissement du réseau de transition. La distorsion du réseau et par suite les tensions responsables des ruptures faciles seraient ainsi diminuées par suite de la dispersion des atomes de mercure dans un volume plus grand. C'est ainsi qu'avec un joint de faible désorientation, par exemple, les dislocations seraient, pour un métal pur, rigoureusement alignées dans le plan de joint. Au contraire, pour un métal impur, une certaine dispersion serait possible, les dislocations étant concentrées non plus dans un plan mais dans une zone aplatie de faible épaisseur représentant le réseau de transition. Une adaptation analogue pourrait intervenir dans le cas des joints à forte désorientation.

IV. — CALCUL DE L'ÉNERGIE DU JOINT

Si nous reprenons l'exemple du joint de macle (013) (fig. 41) nous pouvons représenter sur un graphique (fig. 43) l'amplitude des glissements des plans (010) que l'on rencontre en suivant la trace AB. La fonction obtenue est périodique. Son allure simple nous a incité à examiner un problème élastique dans un milieu continu conduisant à un système périodique simple de déplacements.

Etude du problème en milieu continu (fig. 44).

Nous avons considéré le milieu infini limité par le plan $y = 0$ situé du côté des y positifs. Un axe Ox étant donné dans le plan $y = 0$, nous avons cherché un système de déplacements et de contraintes qui soit fonction périodique de x et indépendant de la cote z mesurée suivant un axe du plan $y = 0$ perpendiculaire à Ox. Le déplacement périodique suivant l'axe des x pouvant tou-

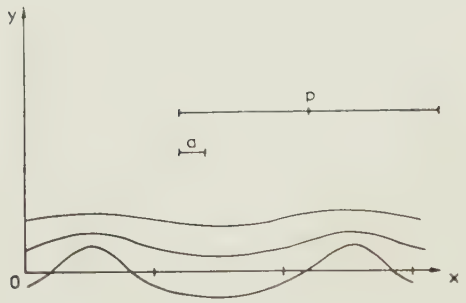


Fig. 44. — *Etude du problème élastique en milieu continu.*

jours se ramener à une somme de fonctions sinusoïdales de x, nous avons cherché un système de déplacements (u, v, w) de la forme :

$$u = \sin \frac{2\pi}{p} x . f(y)$$

$$v = g\left(\frac{2\pi}{p} x, y\right)$$

$$w = 0$$

p étant la période le long de l'axe Ox.

Suivant les conditions aux limites dans le plan xOz, diverses solutions sont possibles. Nous avons retenu, à cause de sa simplicité, le système suivant :

$$u = a \sin \frac{2\pi}{p} x . e^{-(2\pi/p)y}$$

$$v = a \cos \frac{2\pi}{p} x . e^{-(2\pi/p)y}$$

$$w = 0$$

Dans ces conditions, l'énergie élastique accumulée dans le milieu déformé peut être calculée sans difficulté. Elle s'exprime par la formule :

$$W = \pi\mu \frac{a^2}{p} \text{ ergs/cm}^2$$

dans laquelle :

μ (dynes/cm^2) est le module de Coulomb;

p (cm) est la période de long de Ox;

a (cm) est l'amplitude.

Application aux joints de grains.

Si la fonction périodique représentant, le long d'une droite du plan de joint, l'amplitude des glissements était une fonction sinusoïdale d'amplitude a, l'énergie du joint pourrait être assimilée directement au double de la valeur correspondant au milieu infini limité par un plan. On aurait :

$$W_G = 2\pi\mu \frac{a^2}{p} \text{ ergs/cm}^2$$

Dans le cas de l'aluminium, compte tenu de la valeur du module de Coulomb :

$$W_G = 1{,}7 . 10^{12} \frac{a^2}{p} \text{ ergs/cm}^2$$

1. Méthode approchée :

Pour calculer un ordre de grandeur de cette énergie dans certains cas simples, nous avons adopté pour a une valeur moyenne du glissement projeté suivant la normale au plan de joint. Dans ces conditions pour différents joints de macle, nous avons obtenu les résultats du tableau VIII.

Ces valeurs approchées nous semblent compatibles d'une part avec les résultats obtenus par l'étude des ségrégations intergranulaires à l'aide du phénomène de

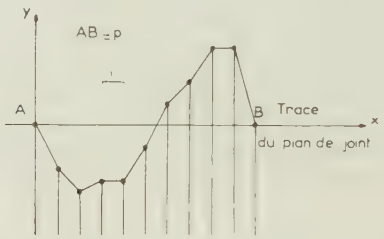


Fig. 45. — *Représentation schématique des glissements, en fonction de l'abscisse, sur la trace d'un joint quelconque.*

ride, et d'autre part avec l'ordre de grandeur des énergies considéré comme vraisemblable par de nombreux auteurs.

2. Méthode générale :

De manière à pouvoir calculer l'énergie élastique représentée par le joint dans des circonstances beaucoup plus générales, nous avons procédé comme suit.

Sur un graphique (fig. 45) dont la trace ABx du plan de joint constitue l'axe des abscisses, nous portons en ordonnées la valeur y du glissement, relatif à chaque plan réticulaire, mesuré suivant la normale du plan de joint.

TABLEAU VIII

Plan de macle	W_G (ergs/cm^2)
(111)	0
(113)	40
(012)	260
(112)	470
(013)	1 100

Nous obtenons ainsi une fonction périodique dont seules sont connues les ordonnées correspondant aux valeurs de x multiples de la distance i séparant deux plans réticulaires consécutifs. Nous achevons de déterminer la courbe représentative de la fonction en joignant les divers points consécutifs par des segments de droite.

La fonction $f(x)$ obtenue peut être représentée par une série de Fourier de la forme :

$$f(x) = A_0 + \sum_1^{\infty} A_n \cos \frac{2\pi}{p} nx + \sum_1^{\infty} B_n \sin \frac{2\pi}{p} nx$$

les coefficients A et B pouvant être calculés par la méthode classique.

En toute rigueur, les sommes Σ comportent un nombre illimité de termes, chacun représentant une fonction de période $\frac{p}{n}$. Il est évident, compte tenu des approximations faites et en particulier de la nature discontinue du milieu étudié que les termes représentant des fonctions de période inférieure à l'espacement i des plans réticulaires n'ont pas de signification physique précise. Nous pourrons donc nous limiter à un nombre N de termes définis par :

$$N = \frac{p}{i}$$

(on pourrait éventuellement prendre $N = k\frac{p}{i}$, k étant un entier petit. Cette modification n'aurait que des conséquences pratiques minimes).

On aura donc :

$$f(x) = A_0 + \sum_1^{N} A_n \cos \frac{2\pi}{p} nx + \sum_1^{N} B_n \sin \frac{2\pi}{p} nx$$

avec :

$$N = \frac{p}{i}$$

L'énergie élastique correspondante est simplement la somme des énergies représentées par les différentes fonctions de la période $\frac{p}{n}$ et d'amplitude :

$$a_n = \sqrt{A_n^2 + B_n^2}$$

de sorte que :

$$W_G = 2\pi \frac{u}{p} \sum_1^{N} n (A_n^2 + B_n^2)$$

Pour l'aluminium :

$$W_G = 1{,}7 \cdot 10^{12} \frac{1}{p} \sum_1^{N} n(A_n^2 + B_n^2) \text{ ergs/cm}^2$$

En appliquant cette méthode aux macles qui ont déjà fait l'objet d'une étude simplifiée, nous trouvons les nombres du tableau IX.

TABLEAU IX

Plan de macle	W_G (ergs/cm^2)
(111)	0
(113)	27
(012)	180
(112)	360
(013)	770

Les anciennes valeurs ont été multipliées par des coefficients tous très voisins de 0,7.

Etude de W_G en fonction de la désorientation (réseau cubique).

La méthode proposée peut être appliquée au calcul de l'énergie du joint pour des valeurs quelconques de la désorientation autour d'une rangée de densité atomique suffisamment élevée. Pour préciser l'aspect général de cette méthode nous avons étudié des joints obtenus par désorientation autour d'un axe [001], le plan de joint étant plan de symétrie pour l'ensemble des deux réseaux. De manière à simplifier le calcul, nous avons choisi un réseau cubique, le réseau cubique à faces centrées se prêtant moins commodément à une illustration claire par suite de difficultés accessoires de calcul.

Nous avons dû procéder en trois étapes :

1. Joints de faible désorientation (fig. 46) :

Pour des joints de faible désorientation, la courbe représentative du glissement est indiquée sur la figure 46.

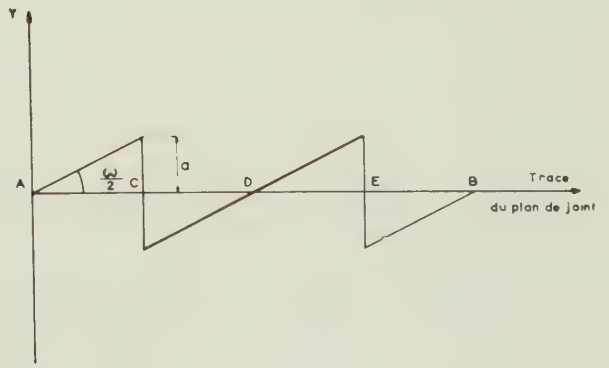


Fig. 46. — *Glissements dans le cas d'un joint de faible désorientation.*

TABLEAU X

Plan de macle	$tg \frac{\omega}{2}$	ω	N	W_G
(016)	$\frac{1}{6}$	18° 55′	6	$68.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(015)	$\frac{1}{5}$	22° 37′	5	$52.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(014)	$\frac{1}{4}$	28° 04′	4	$45.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(013)	$\frac{1}{3}$	36° 52′	3	$55.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(012)	$\frac{1}{2}$	53° 08′	2	$5.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(023)	$\frac{2}{3}$	67° 23′	3	$40.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(034)	$\frac{3}{4}$	73° 44′	4	$55.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(045)	$\frac{4}{5}$	77° 19′	5	$40.10^{-4} \times 2\pi\mu d$
(056)	$\frac{5}{6}$	79° 37′	6	$35.10^{-4} \times 2\pi\mu d$

La période AB a pour valeur :

$$AB = \frac{d}{\omega}$$

d étant le diamètre atomique du métal;

ω étant la désorientation mesurée en radians.

Cette période se décompose en quatre parties égales :

1) de A à C, la courbe représente le glissement des atomes proches du plan de joint et dont les centres viennent se placer sur ce plan. L'amplitude du glissement croît progressivement de A à C, atteignant au voisinage de C une valeur proche de $\frac{d}{4}$.

2) Au-delà du point C, le glissement change brusquement de sens. En effet, les centres des atomes sont à une distance du plan de joint supérieure à $\frac{d}{4}$: les atomes glissent alors pour devenir tangents au plan de joint. Ce déplacement s'effectue dans le sens contraire des précédents, son amplitude étant très voisine de $\frac{d}{4}$ mais inférieure à cette valeur.

Sur la courbe de la figure 46, la discontinuité relative à l'un des cristaux situé d'un côté du plan de joint, mesure $\frac{d}{2}$. Pour l'ensemble, symétrique par rapport au plan de joint, des deux cristaux, la discontinuité vaut d : le défaut de structure que nous rencontrons s'identifie à une dislocation, de sorte que notre méthode conduit à un schéma de structure analogue à celui que l'on déduit de la théorie des dislocations.

De C à D, le glissement diminue progressivement et s'annule.

3) Du point D au point B, nous retrouvons les mêmes circonstances que précédemment.

Il est facile de déterminer la série de Fourier correspondant à cette courbe dont la période réelle est :

$$p = \frac{AB}{2}$$

On trouve :

$$f(x) = \frac{2a}{\pi} \sum_{1}^{N} (-1)^{n+1} \frac{1}{n} \sin \frac{2\pi}{p} n x$$

avec $N \neq \frac{p}{i}$, i étant comme précédemment la distance séparant deux plans réticulaires consécutifs.

Dans ces conditions :

$$W_G = \frac{8}{\pi}\ \mu\ \frac{a^2}{p} \sum_1^N \frac{1}{n}$$

Mais on a :

$$a = \frac{p}{2}\ \mathrm{tg}\ \frac{\omega}{2} \# \frac{p\omega}{4}$$

et l'on sait que :

$$\sum_1^N \frac{1}{n} = \mathrm{Log}\ N + \alpha \qquad \text{avec} \quad 0{,}577 < \alpha < 1$$

On en déduit aisément que :

$$W_G = \frac{2}{\pi}\ \mu a \omega \left(\mathrm{Log}\ \frac{4\,a}{i\omega} + \alpha \right) \qquad [1]$$

Avec $a = \frac{d}{4}$ on a finalement :

$$W_G = \frac{1}{2\,\pi}\ \mu d \omega \left(\mathrm{Log}\ \frac{d}{i\omega} + \alpha \right) \qquad [2]$$

Cette formule est, par son aspect, identique à la formule :

$$W_G = E_0\ \omega\ (A - \mathrm{Log}\ \omega)$$

déduite de la théorie des dislocations. Les valeurs numériques des coefficients de l'une et l'autre formule sont tout à fait compatibles.

2. *Joints de macles :*

Lorsque tg $\frac{\omega}{2}$ est égal à une fraction rationnelle dont les deux termes sont petits, le plan de joint est un plan de macle et sa trace AB est une rangée de forte densité

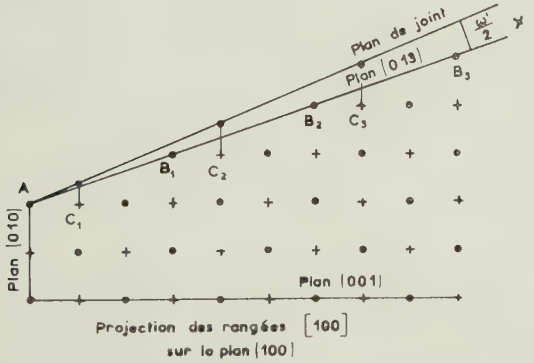


Fig. 47. — *Influence d'une faible désorientation ω′ du plan de joint par rapport à un plan de macle.*

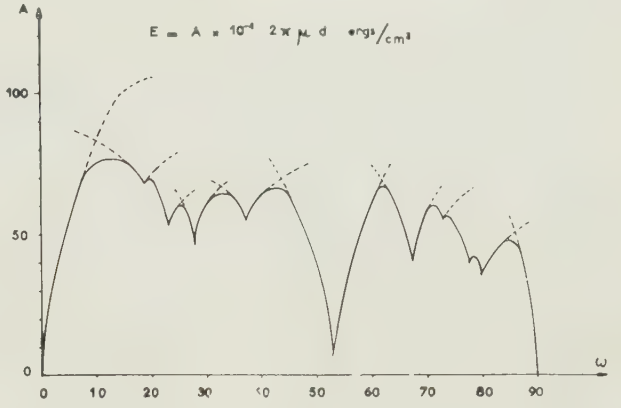


Fig. 48. — *Courbe approximative calculée de l'énergie, en fonction de la désorientation (réseau cubique — désorientation autour de* [001].

atomique. La valeur de la période est le nombre N sont donc petits. La méthode du paragraphe précédent n'est plus applicable et chaque cas particulier doit faire l'objet d'une étude séparée analogue à celle que nous avons faite pour la macle (013) de l'aluminium. Les calculs étant conduits de manière identique, nous donnons seulement les résultats principaux dans le tableau X.

3. *Joints dont le plan est voisin d'un plan de* macle :

Un joint de macle étant donné, augmentons la valeur ω de la désorientation d'une quantité petite ω′. La trace AB du joint de macle tourne autour de A d'un angle $\frac{\omega'}{2}$ et les distances des atomes voisins du plan de joint vont être modifiées. A une distance x de A, elles seront, par exemple, augmentées de la quantité $\frac{\omega'}{2}\,x$ (fig. 47) : pour les atomes de la région correspondante, la courbe périodique, représentant les déplacements des atomes en fonction de x, aura subi dans la direction de l'axe y la translation $\frac{\omega'}{2}\,x$. A partir du point A, la nouvelle fonction $f(x)$ représentant les déplacements sera obtenue en superposant les valeurs propres au joint de macle et les valeurs, progressivement croissantes, résultant comme au paragraphe 1 de la désorientation ω′.

Cependant, l'amplitude maximale des déplacements est limitée dans tous les cas à une valeur de a, égale dans notre cas particulier, à $\frac{d}{4}$. Si a_m est l'amplitude maximale des déplacements dans le joint de macle, l'augmentation d'amplitude sera limitée à :

$$a' = a - a_m$$

Dans le cas général, lorsque le rapport $\frac{a_m}{a}$ n'est pas petit, il y aurait lieu d'examiner toutes les fonctions particulières obtenues en soumettant la courbe des déplacements, relative au plan de macle, à des translations quelconques parallèlement à l'axe des y. Lorsque la translation est telle qu'aucune valeur des déplacements n'est supérieure à a, la courbe obtenue est conservée sans modification. Dans le cas contraire, lorsqu'un déplacement δ dépasse, en valeur absolue, a, il est remplacé par $\delta \pm 2a$. Le calcul de l'énergie du joint pourrait se faire en combinant toutes les courbes nouvelles ainsi déterminées.

Toutefois, lorsque $\frac{a_m}{a}$ est petit, il est possible d'admettre que la fonction résultante est simplement la somme :

— de la fonction des déplacements du joint de macle;

— de la fonction relative à un joint de désorientation ω' et d'amplitude $a' = a - a_m$ telle qu'elle a été déterminée au paragraphe 1.

Quant à l'énergie W'_G du joint, elle sera la somme des énergies correspondant à ces deux fonctions; W_{Gm} désignant l'énergie du joint de macle, la formule [1] donne l'énergie du joint désorienté de ω'. On a donc :

$$W'_G = W_{Gm} + \frac{2}{\pi} \mu (a - a_m) \omega' \left(\text{Log} \frac{d}{i\omega'} + \alpha \right) \qquad [3]$$

A l'aide des formules [2] et [3] et en tenant compte des valeurs calculées au paragraphe 2, nous avons déterminé la courbe des énergies en fonction de la désorientation (fig. 47). Au voisinage des valeurs remarquables correspondant aux macles, on a utilisé la formule [3] lorsque a_m était petit; entre les points remarquables, les courbes ont été raccordées approximativement, les prolongements de ces courbes ayant été dessinés au pointillé. Les « rebroussements d'énergie » au voisinage des joints de macle apparaissent nettement. Cette courbe a d'ailleurs été déterminée dans le seul but d'en obtenir l'allure générale et d'illustrer la méthode de calcul proposée.

CONCLUSION

Dans le but d'étudier la structure et les propriétés des joints de grains en fonction des orientations relatives des cristaux contigus, nous avons été préalablement conduits à faite une étude systématique des relations d'orientation dans un bicristal et à préciser la notion de désorientation. Pour un corps cristallisant, comme l'aluminium, dans le système cubique, deux cristaux contigus quelconques possèdent toujours vingt-quatre directions communes susceptibles de jouer le rôle d'axes de désorientation. Nous montrons comment les positions relatives de ces axes ainsi que les valeurs relatives des angles de désorientation peuvent être aisément déduites les unes des autres en tenant compte des symétries du réseau : ainsi par exemple, dans le cas particulier des macles, le plan de macle contient toujours neuf axes de désorientation situés aux intersections avec les neuf plans de symétrie du cube. De même l'étude des valeurs relatives des angles de désorientation nous a donné des résultats intéressants que nous avons exploités expérimentalement.

Dans le cas général, l'existence des vingt-quatre valeurs différentes de la désorientation prouve qu'on ne peut parler sans précision complémentaire de « la » désorientation entre deux cristaux : suivant l'axe considéré, une même valeur de la désorientation peut conduire à des joints de grains dont les propriétés sont très différentes. C'est seulement lorsque l'une de ces vingt-quatre valeurs est petite, par exemple inférieure à 20° en valeur absolue, que les propriétés du joint peuvent être considérées, dans une certaine mesure, comme fonction de cet unique paramètre. Pour des valeurs plus élevées de cet angle, la direction de l'axe de rotation, ou l'orientation du plan de joint, ont souvent une importance prépondérante. De plus, dans le cas général, nous montrons que, si l'on classe par ordre de grandeur croissante les valeurs absolues, comprises entre 0 et 180°, des vingt-quatre angles de désorientation, ces dernières débordent toujours, aux deux extrémités, de l'intervalle compris entre 62° 48′ et 168° 54′.

Nous décrivons une méthode de préparation de bicristaux en aluminium pur par fusion et solidification progressive sous vide; nous utilisons des aluminiums de titre égal ou supérieur à 99,9 % et en particulier de l'aluminium de zone fondue. La méthode, très souple, permet de préparer des bicristaux de toutes les orientations désirées. Nous avons ainsi créé environ cinquante types différents de bicristaux au nombre desquels figurent plusieurs macles. La qualité de nos échantillons a été particulièrement soignée. Grâce à un contrôle sévère des orientations, effectué par la méthode de Laue en retour, nous pouvons limiter à une fraction de degré les écarts d'orientation par rapport aux orientations désirées, améliorant ainsi de manière sensible la précision médiocre souvent acceptée pour ce genre d'échantillon. En outre, les structures cristallines obtenues sont de qualité comparable à celle des cristaux de recristallisation; ce résultat n'a pu être atteint que par un réglage minutieux des conditions de la solidification. Nous montrons accessoirement qu'en l'absence de surfusion, le joint se dispose toujours per-

pendiculairement au front de solidification quelles que soient les orientations relatives des cristaux; la surfusion favorise le développement des dendrites dont l'axe est peu incliné sur la direction de solidification. Ce mécanisme explique la formation des textures de solidification dans les lingots par « étouffement » des cristaux les moins favorablement orientés.

Après solidification dans le four à vide, nos bicristaux présentent une excroissance superficielle située exactement à l'aplomb du joint. Ce phénomène nouveau, auquel nous avons attribué le nom de ride, nous a donné des renseignements sur les ségrégations intergranulaires d'impuretés. Nous avons en effet été guidés pour l'interprétation de la ride par le comportement particulièrement net de l'aluminium de zone fondue : ce dernier ne présente jamais de ride superficielle alors qu'elle est bien visible avec un métal de titre 99,9965 %. Nous concluons que cette ride résulte de la ségrégation intergranulaire des impuretés, la température de solidification du joint étant, de ce fait, abaissée de quelques millièmes de degré Celsius. La largeur de la zone de ségrégation peut dépasser 150 microns; cependant, l'excès de concentration en impuretés reste de l'ordre de quelques parties par million et dépend très nettement des orientations relatives des cristaux, reflétant ainsi la valeur de l'énergie libre du joint. L'absence de ride sur l'aluminium de zone fondue nous incite à penser que les impuretés résiduelles sont attirées de préférence par les dislocations présentes à l'intérieur des cristaux : on sait d'ailleurs que l'énergie par unité de longueur de dislocation est plus forte pour ces dislocations isolées que pour les dislocations concentrées dans un joint.

Les conclusions précédentes sont confirmées par l'étude de la corrosion inversée et de la diffusion intergranulaire de mercure. Les impuretés responsables de la ride ralentissent la corrosion par l'eau régale diluée dans une bande, placée à cheval sur le joint et de même largeur que la ride. L'influence des impuretés est nettement mise en évidence en faisant diffuser du plomb dans les zones voisines du joint : cette impureté qui élève le potentiel de dissolution du métal entraîne une protection renforcée du joint de grains et donc un accentuation du phénomène de corrosion inversée.

Par diffusion intergranulaire de mercure, la résistance mécanique du joint est fortement abaissée. Là encore, l'aluminium de zone fondue se distingue très nettement des métaux de titre 99,9 % ou 99,9965 % par une sensibilité beaucoup plus grande, confirmant l'absence d'atomes étrangers dans le plan de joint.

Les phénomènes de corrosion intergranulaire et de diffusion intergranulaire de plomb permettent de proposer un modèle de structure valable pour une catégorie très étendue de joints. Nous avons d'abord constaté que sur une section plane d'un bicristal, perpendiculaire à un axe commun, le sillon d'attaque intergranulaire est peu prononcé si le plan de section coïncide avec des plans réticulaires denses; il disparaît même sur les faces (111), quelle que soit la valeur de la désorientation. Nous pensons donc que dans le réseau de transition occupant la région perturbée du joint, les plans réticulaires de forte densité tendent à conserver leur cohésion, formant éventuellement des feuillets dont la continuité subsiste même au passage du joint. Ce schéma permet d'interpréter qualitativement les résultats des expériences de diffusion intergranulaire de plomb. La vitesse de diffusion varie suivant la direction envisagée dans le plan de joint. Si le réseau de transition peut être considéré comme constitué par une accumulation de lignes de dislocations parallèles, la diffusion est, on le sait, plus facile suivant les « tubes » de dislocation. Mais cette règle tombe en défaut pour les joints de forte désorientation qui ne peuvent être constitués par des dislocations; nous énonçons alors une règle plus générale : lorsque le plan de joint contient des rangées denses communes à des plans réticulaires denses de chacun des deux réseaux, la diffusion est toujours plus facile dans la direction définie par ces rangées.

Sur ces bases, il est possible d'établir un modèle de structure du réseau de transition applicable à tous les joints dont le plan contient une rangée dense commune aux deux cristaux. Nous proposons également une méthode de calcul permettant d'évaluer, dans les mêmes conditions, l'énergie du joint. Appliquée aux joints de faible désorientation, inférieure à 15° par exemple, cette méthode nous conduit à un résultat pratiquement identique à celui de la théorie des dislocations.

Enfin, la comparaison des résultats obtenus dans les expériences de diffusion de mercure et de plomb, nous permet de conclure que les impuretés entraînent un élargissement du réseau de transition constituant le joint. Dans ces conditions, c'est uniquement avec l'aluminium de très haute pureté que l'on aurait, en quelque sorte, le joint idéal, dont la structure et les propriétés ne sont pas perturbées par les impuretés. Ici encore, le métal de zone fondue apparaît donc bien comme le métal de référence.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Friedel. — Leçons de cristallographie, Paris 1926.

(2) L. Netlner. — Communication privée.

(3) C. Goux et J. Montuelle. — *C. R. Acad. Sci. France*, **246** (1958), 1691.

(4) C. Goux et J. Montuelle. — *Rev. Métallurg.*, **56** (1959), 497.

(5) P. W. Bridgman. — *Proc. Am. Acad. Arts Sciences*, **60** (1925), 303.

(6) B. Chalmers. — *Canad. J. Phys.*, **31** (1953), 132.

(7) H. C. H. Carpenter et Miss C. F. Elam. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 100** (1921), 329.

(8) T. J. Tiedema. — *Acta. Cryst.*, **2** (1949), 261.

(9) J. MONTUELLE. — Thèse, Paris 1958.

(10) J. TALBOT, C. DE BEAULIEU et G. CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sci. France*, **236** (1953), 818.

(11) J. MONTUELLE et G. CHAUDRON. — *C.R. Acad. Sci. France*, **240** (1955), 1 167.

(12) Mme F. BOURELIER et J. MONTUELLE. — *C. R. Acad. Sci. France*, **250** (1960), 4 355.

(13) J. LE HÉRICY, Mme F. BOURELIER et J. MONTUELLE. — *C. R. Acad. Sci. France*, **251** (1960), 1 779.

(14) A. GUINIER et J. TENNEVIN. — *Acta Cryst.*, **2** (1949), 133.

(15) T. S. NOGGLE et J. S. KŒHLER. — *Acta Met.*, **3** (1955), 260.

(16) C. GOUX et J. MONTUELLE. — *C. R. Acad. Sci. France*, **248** (1959), 1 667.

(17) B. CHALMERS. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 175** (1940), 100.

(18) G. CHAUDRON, P. LACOMBE et N. YANNAQUIS. — *C. R. Acad. Sci. France*, **226** (1948), 1 372.

(19) C. BOULANGER. — *Rev. Métallurg.*, **51** (1954), 210.

(20) W. A. TILLER et W. C. WINEGARD. — *Acta. Met.*, **3** (1955), 209.

(21) G. F. BOLLING et W. C. WINEGARD. — *Acta Met.*, **5** (1957), 681.

(22) N. F. MOTT. — *Proc. Phys. Soc.*, **60** (1948), 391.

(23) G. CHAUDRON, P. LACOMBE et N. YANNAQUIS. — *C. R. Acad. Sci. France*, **226** (1948), 1 372.

(24) P. BUSSY. — Thèse, Paris 1954 (Publ. Scient. et Techn. Min. Air, n° 325).

(25) C. GOUX. — *C. R. Acad. Sci. France*, **250** (1960), 343.

(26) Mlle S. MENASCE. — Thèse, Paris 1960.

(27) J. W. CAHN et J. E. HILLIARD. — *Acta Met.*, **7** (1959), 219.

(28) M. C. INMAN et H. R. TIPLER. — *Acta Met.*, **7** (1959), 221.

(29) W. R. THOMAS et B. CHALMERS. — *Acta Met.* **3** (1955), 17.

(30) G. LAGERBERG et A. JOSEFSSON. — *Acta Met.*, **3** (1955), 236.

(31) R. G. WARD. — *Acta Met.*, **5** (1957), 681.

(32) F. MONTARIOL. — Thèse, Paris 1958 (Public. Scient. Techn. Min. Air, n° 344).

(33) C. GOUX. — *C. R. Acad. Sci. France*, **249** (1959), 2 557.

(34) P. MORIZE et P. LACOMBE. — *C. R. Acad. Sci. France*, **222** (1946), 658.

(35) R. E. HOFFMAN. — *Acta Met.*, **4** (1956), 97.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction 11

CHAPITRE PREMIER

Relations d'orientation définissant géométriquement un joint de grains 12

Définition géométrique d'un joint de grains 12
Axe et angle de désorientation 12
Détermination des éléments de la désorientation 13
Examen des divers systèmes cristallins 13
Conséquences de la multiplicité des rotations 14
Cas particulier du système cubique 14
Macles dans le système cubique 16
Cas particulier de macles dans le système cubique 16
Remarque 17

CHAPITRE II

Préparation des bicristaux orientés 18

I. — Techniques utilisées 18

Préparation des germes 18
Montage des germes 19
Orientation des germes 19
Soudure des germes à une plaquette 20
Préparation d'un bicristal 21
Préparation de nouveaux bicristaux 22
Découpage électrolytique des échantillons 22

II. — Résultats généraux 23
Bicristaux obtenus 23
Germinations parasites 24
Perfection du réseau cristallin 24
1. Perfection à courte distance 24
2. Perfection à grande distance 24

III. — Etude de la forme du joint 25
Bicristaux sinueux 25
Etude de la solidification dendritique 26
Conclusion 26
Appendice : Calcul de la distance film-échantillon 26
Formules de base 26
Calcul de x 26

CHAPITRE III

Ségrégation intergranulaire des impuretés 27

I. — Phénomène de la ride 27
Aspect du phénomène 27
Origine et formation de la ride 28
1. Premières tentatives d'explication 28
2. Explication proposée 28
Température de solidification du joint 29
Valeur des ségrégations intergranulaires d'impuretés 29
Influence de l'orientation 30
1. Bicristaux d'axe commun [001] 30
2. Macles particulières 30
Influence de la pureté du métal 31

II. — Phénomène de corrosion inversée 32
Aspect du phénomène 32
Mise en évidence directe du rôle des impuretés 33
Mécanisme électrochimique de la protection 33
Conclusion 34

III. — Diffusion intergranulaire de mercure 34
Techniques des essais 35
Résultats des essais 35
Interprétation du phénomène 36
Influence de la pureté du métal 36

CHAPITRE IV

Structure des joints de grains 36

I. — Corrosion intergranulaire 36
Aspect du phénomène 36
Examen de quelques cas particuliers 38
Interprétation des résultats 38

II. — Diffusion intergranulaire de plomb 38
Technique utilisée 38
1. Données générales 38
2. Préparation des couples de diffusion 38
3. Mesures 39
Résultats pour les macles de plans (111) et (113) 40
Bicristaux d'axe commun [001] 41
Bicristaux d'axe commun [111] 41
Influence de la pureté de l'aluminium 41

III. — Structure du joint de grains 42
Structure de la macle (013) 42
Cas général 43
Interprétation des expériences de diffusion de plomb 43
Influence des impuretés sur la structure 43

IV. — Calcul de l'énergie du joint 43
Etude du problème en milieu continu 43
Application aux joints de grains 44
1. Méthode approchée 44
2. Méthode générale 44
Etude de W_0 en fonction de la désorientation (réseau cubique) . 45
1. Joints de faible désorientation 45
2. Joints de macles 47
3. Joints dont le plan est voisin d'un plan de macle 47
Conclusion 48
Bibliographie 49

DEUXIÈME THÈSE

———

Propositions données par la Faculté

INTERACTION ENTRE LES DISLOCATIONS ET LES HÉTÉROGÉNÉITÉS DES SOLUTIONS SOLIDES

Vu et Approuvé
Paris, le 1er décembre 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
M. ZAMANSKY

Vu
et Permis d'Imprimer
Le Recteur de l'Académie de Paris
JEAN ROCHE

ÉDITÉE PAR
LA REVUE DE MÉTALLURGIE
25, RUE DE CLICHY
PARIS IXe